RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 17 luglio 1904.

Chimica. — *Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature* (1). Nota del Corrispondente R. Nasini e di F. Anderlini (2).

In altra Nota vengono descritte delle esperienze che si riferiscono agli spettri di emissione di gas nelle fiamme. Intorno agli spettri di emissione dei gas la cosa è oggidì sotto dibattito, nondimeno da tutto l'insieme degli studi fatti e tenuto conto di alcuni risultati, si può ammettere che i gas possono dare degli spettri di emissione discontinui per l'azione del calore, purchè sieno portati a temperature convenienti.

La questione degli spettri di emissione dei gas in rapporto all'azione del calore presenta due lati, perchè da una parte devono essere considerati gli spettri che si osservano nelle fiamme e dall'altra quelli che si ottengono per solo innalzamento della temperatura dei gas all'infuori di ogni reazione chimica.

Per quanto risguarda gli spettri osservati nelle fiamme, uno dei più noti è quello di Swan (3) osservato nella fiamma del gas illuminante; più tardi furono osservati degli spettri nelle fiamme di altri gas, come in quella del

(1) Presentata nella seduta del 10 aprile 1904.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(3) Swan, Trans. Roy. Soc. Edinb. 3, 376; 21, 353 (1857).

solfo che brucia nella fiamma dell'idrogeno (1), dell'ammoniaca nell'ossigeno o nel gas tonante, ma è da osservare che si tratta di spettri incompleti, costituiti di bande, e, quando esistono, di poche righe. Nella Nota a cui si allude dalla presente intorno alle esperienze eseguite in questo Istituto, viene confermato come nelle fiamme non si rendono visibili le linee caratteristiche dell'idrogeno, per modo che tale questione si potrebbe considerare risolta già da quando il Liveing (2) tolse ogni valore alle affermazioni di Plücker (3) e che quest'ultimo convenne con Liveing.

Nondimeno la questione non ci sembra chiusa definitivamente che in un senso e che, cioè, nelle fiamme ordinarie non si rendono visibili gli spettri dei gas per il solo effetto del calore, ma che in caso affermativo vi ha concomitanza di reazioni chimiche e limitata ad alcuni corpi. Comunque sia, ci sembra degno di nota il fatto che Watts (4) ha osservato le linee dell'idrogeno nella fiamma che si sprigiona dal forno nel processo di ossidazione di Bessemer. Che realmente esistano in quella fiamma le righe dell'idrogeno è stato posto al di sopra di ogni dubbio da Hartley (5) avendole esso fotografate. Tali linee si mostrano rovesciate, indubbiamente però sono originate nella fiamma.

In riguardo agli spettri delle fiamme in generale crediamo di dover ricordare le considerazioni di Liveing e Dewar (6) i quali attirano l'attenzione sul fatto che la temperatura di una sostanza che si trova in una fiamma può essere elevata oltre la temperatura media della fiamma stessa, qualora i materiali della fiamma, e altre sostanze che in essa vengono introdotte, subiscano delle trasformazioni chimiche; nell' istante della trasformazione assumono l'energia cinetica dovuta al fenomeno chimico che si compie.

Dato che questo possa considerarsi come un fatto generale, e per fiamme a temperature diverse, può spiegare l'apparizione dello spettro dell'idrogeno nella fiamma del forno di Bessemer, e non rende in modo assoluto inaccettabile l'idea che corpi gassosi in condizioni di combinazione speciali, in fiamme che posseggono temperature appropriate, possano dare spettri di emissione.

(1) Salet, Ann. de chim. et phys. (4) 28, pag. 37, C. r. 68, 404 (1869).

(2) G. D. Liveing, *Note on Plücker's supposed detection of the line-spectrum of hydrogen in the oxyhydrogen flame.* Phil. Mag. (5) 34. pagg. 371-375 (1892).

(3) Plücker, *Ueber recurrente Ströme und ihre Anwendung zur Darstellung von Gasspectren*, Pogg. Ann. 116, pagg. 27-54 (1862).

(4) M. Watts, *On the spectrum of the Bessemer flame*, Phil. Mag. (4), 34 pag 437 (1867).

(5) W. N. Hartley, *Flame spectra at high temperatures*, Phil. Trans. 185. A, pag. 1041 (1894).

(6) G. D. Liveing and J. Dewar, *Investigations on the spectrum of Magnesium*, Proc. Roy. Soc. 44, pag. 241 (1883).

Non superfluo ci sembra di aggiungere un altro fatto osservato da Thomsen (1): che quando l'elio si libera da corpi che lo contengono si verificano fenomeni di luce e calore. Tali fenomeni riescirono evidenti in modo speciale in un minerale di Ivitut (Grönland) contenente fluoruri di calcio e di terre rare; questo minerale contiene inoltre dell'elio, e riscaldato sviluppa questo corpo con emissione di luce e calore. Questo fenomeno non ci sembra trascurabile in una simile questione, perchè esso potrebbe trovare la spiegazione nell'ipotesi di Kohlschüter (2), il quale ammette che in certi corpi l'elio possa esistere sotto forma di composto endotermico. Non è ben chiaro se il fenomeno si manifesti con caratteri di esplosività.

Supposto che un gas possa dare uno spettro di emissione a righe visibili nella fiamma, come lo dà l'idrogeno nella fiamma del Bessemer, non si può in generale ammettere che tale spettro si renda visibile per il solo effetto termico essendo insufficiente la temperatura della fiamma; la condizione concomitante per la manifestazione del fenomeno potrebbe essere che i gas si debbano trovare in combinazioni endotermiche le quali, scomponendosi, possono portare quel contributo di energia necessario all'emissione. Non sembra quindi assolutamente impossibile che il Palmieri abbia potuto vedere lo spettro dell'elio benchè non si sia riesciti di ottenere spettri di emissione visibili di altri gas nelle fiamme comuni, anche nelle più calde, e benchè i nostri studi sui prodotti vesuviani mai ci abbiano fatto riscontrare la riga dell'elio quando ci siamo messi nelle condizioni precisate dal Palmieri.

In riguardo alla questione degli spettri di emissione dei gas per effetto del calore, non vi ha dubbio ormai che i gas possano dare dei veri spettri discontinui per le sole azioni termiche come ha dimostrato Paschen (3) con una serie di esperienze e facendo delle misure bolometriche. Tali esperienze contradicono la teoria di Pringsheim (4), il quale ammette che i gas non possano dare spettri di emissione che subordinatamente ed esclusivamente in seguito a reazioni chimiche o azioni elettriche; fra quelle, sembra a questo autore stiano in prima linea i processi di riduzione e che non vi ha nessun fondamento sperimentale per ammettere che i gas possano diventare luminosi in seguito ad un semplice innalzamento di temperatura.

Anche le esperienze del Julius (5), che si riferiscono alle bande di emis-

(1) Zeit. f. phys. Chem. 25, pag. 112 (1898).

(2) *Ueber das Vorkommen der Stickstoff und Helium in Uranmaterialien*, Liebg's, Ann. 317, pagg. 158-89 (1891).

(3) F. Paschen, *Ueber die Emission erhitzter Gase*, Wiedemann; Ann. 50, pag. 409. Cfr. pure Wied. Ann. 51, pag. 1 (1894) e Wied. Ann. 52, pag. 209 (1894).

(4) F. Pringsheim, *Die Kirchhoffsche Gesetze u. die Strahlung der Gase.* Wied, Ann. 45, pag. 428 (1892).

(5) Non ci fu possibile avere sott'occhio la memoria di Julius. Cfr. Paschen, Ib. e Kayser, *Lehzb. d. Spectroscopie*, 1902, v. II, pag. 153 e seguenti.

sione delle fiamme nell'ultra rosso e che l'autore attribuisce alla natura dei prodotti di combustione, cioè ad un processo chimico, vengono interpretate da Paschen nel senso che « i massimi di emissione delle fiamme scoperti dall'Julius devonsi ammettere come pure « Temperaturstrahlungen », per le quali il processo chimico non ha importanza ».

Noi crediamo che esorbiti dal nostro assunto il seguire le interessanti esperienze e considerazioni di Paschen, trattando egli in generale dell'emissione dei gas sotto l'azione dell'elevazione della temperatura e giungendo a speciali conclusioni sulla pura radiazione termica. Accenneremo però ai lavori di Evershed e di Kowen che si riferiscono alla luminosità che presentano i vapori di alcuni corpi a forte potere assorbente quando vengono scaldati.

Evershed (1) fece delle osservazioni sull'iodio bromo, cloro, solfo, selenio, arsenico scaldandoli in tubi chiusi e trovò che a 700° diventano luminosi mandando uno spettro continuo. Tale spettro allora non corrisponde allo spettro in bande che si osserva per assorbimento ed in questo caso non si verificherebbe la legge di Kirchoff. Però è da notare come queste osservazioni riescano malsicure, perchè in seguito alla inomogeneità del riscaldamento, lo spettro emanato dalle mediane è assorbito dalle parti estreme più fredde e si hanno così delle immagini confuse che danno l'apparenza della continuità.

Questo modo di vedere risulta esatto dalle osservazioni di Kowen, il quale ripetendo per l'iodio le esperienze succitate in condizioni più favorevoli potè riconoscervi uno spettro in bande.

A questo proposito crediamo di citare integralmente le parole di Kayser (3). « Io sono convinto che noi potremmo ottenere spettri di tutti i gas fornendo loro soltanto calore se ci fosse possibile produrre temperature elevate a piacere. Poichè se per i gas il potere di assorbimento è molto piccolo, come già fu notato da Kirchhoff, anche il loro potere di emissione deve essere molto piccolo e noi dovremo far irradiare o strati molto spessi o impiegare temperature molto elevate. Solo nei gas nei quali il potere di assorbimento è maggiore, come iodio, cloro, bromo, anidride carbonica ecc., noi possiamo attenderci emissione con strati e temperature mediocri; ed emissione in fatto qui fu trovata per pura azione calorifica ».

Non intendiamo colle poche righe che precedono di aver esaurito la trattazione dell'argomento in tutti i particolari dal punto di vista teorico e aver riassunto quanto fu scritto in proposito, ma soltanto di porre i ter-

(1) I. Evershed, *Experiments on the radiation of heatet gases*, Phil. Mag. (5) 39 p. 460-1895, cfr. Beibl. z. d. Wied. Ann. 19 p. 882 (1895).

(2) H. Konen, *Ueber die Spectren des Jod.* Wied. Ann. 65 p. 257 (1898).

(3) H. Kayser, *Handb. d. Spectroscopie*, II Bd. p. 159 (Leipzig, Hirtzel, 1902).

mini del problema intorno alla cui soluzione si aveva in animo di portare un qualche contributo.

Il campo sperimentale che rimane aperto, è ancora vasto ed interessante, ma il contributo che si poteva portare, doveva riescire limitato perchè i mezzi sperimentali non ci permettevano che di poter sfiorare per il momento il problema, e perciò si cercò soltanto di vedere in primo luogo quello che si riferisce allo spettro di emissione dell' iodio, portando i vapori a temperature molto elevate, e successivamente a quello dell'azoto.

Esperienze.

Per produrre le alte temperature alle quali si voleva giungere, abbiamo impiegato il forno elettrico con una corrente che si poteva spingere ad una intensità di 240 ampères. Il riscaldamento dei gas veniva effettuato mediante un tubo di carbone della lunghezza di 50 cm. e del diametro interno di 5 cm. ad una estremità del quale venne applicato un pallone che imboccava il tubo e all'altra estremità un buon turacciolo ad un foro, riparato da un tampone d'amianto e munito di un tubo di vetro per mezzo del quale si poteva spingere nell' interno del tubo di carbone la sostanza solida che si voleva esaminare, col sussidio di un getto di gas.

Le esperienze furono eseguite nell' Istituto Chimico di Roma e ringraziamo vivamente il prof. Cannizzaro per l'ospitalità accordataci: ringraziamo pure il prof. Helbig, che mise a nostra disposizione il tubo a carbone da lui inventato, e che ci fu largo di consiglio e di aiuto.

Le esperienze coll' iodio furono eseguite collo spingere nel tubo questo corpo ben secco e in minuti cristallini, per mezzo o di un getto d'aria o meccanicamente, quando la temperatura ci sembrava abbastanza elevata, in prossimità della porzione calda ed osservando collo spettroscopio collocato davanti al pallone di vetro. Sfortunatamente non si aveva modo di misurare la temperatura, per cui non ci restava che fare degli apprezzamenti approssimativi; nondimeno possiamo affermare che quando i vapori dell' iodio raggiungevano una temperatura che certo oltrepassava i 1000° si vedevano delle bande distintissime di uno spettro, che ci sembrarono corrispondessero a quelle di assorbimento dei suoi vapori. Per qualche istante ci sembrò di intravedere anche uno spettro luminoso, ma per il diffondersi dei vapori, con sicurezza non ci riescì di vedere bene che quello ordinario. Come ben si comprende le condizioni dell'esperienza non erano certo le più favorevoli, perchè i movimenti dell'atmosfera gasosa contenuta nel tubo erano continui ed i vapori dell' iodio venivano portati nelle parti fredde anteriori del tubo e non permettevano di vedere allora che lo spettro di assorbimento.

Per esperimentare coll'azoto abbiamo eliminato l'ossigeno dell'aria contenuta nell'interno del tubo di carbone approfittando dello stesso sistema

sopra descritto per l'introduzione dell'iodio, ma sostituendovi del magnesio in polvere il quale veniva proiettato, quando la temperatura aveva raggiunto circa i 2000°, per mezzo di un getto d'aria. Naturalmente il magnesio consumava l'ossigeno e i suoi vapori occupavano tutta la cavità, mantenendo un'atmosfera riducente. Si chiudeva allora ogni accesso all'aria, e si spingeva la temperatura e si continuava l'osservazione collo spettroscopio.

Quando i vapori del magnesio si diradavano e il suo spettro si faceva meno intenso, si potevano vedere delle bande e delle righe luminose, alcune delle quali molto brillanti e distinte, ad onta della grande luminosità di tutto lo spettro sul quale tali righe si staccavano talora a contorni molto netti.

Insistiamo nel far notare che le righe non si rendevano visibili che quando la temperatura era elevatissima, probabilmente poco lontana dai 3000°, e non prima, e inoltre che lo spettro si conservava pressochè immutato per lungo tempo (oltre un'ora).

I vapori di magnesio presentavano il vantaggio di dare uno spettro poco complicato e quindi più facilmente riesciva rilevare quello che eventualmente poteva dare l'azoto.

Le osservazioni furono fatte con un piccolo vecchio spettroscopio a visione diretta di Hofmann di Parigi, collocato davanti alla bolla di vetro che chiudeva il tubo di carbone e nel prolungamento dell'asse di questo. Lo spettro si presentava continuo, non però molto intenso, per modo che alcune righe che lo solcavano si vedevano molto brillanti, altre assai meno, come sopra è detto specialmente nella zona più dispersa; cosicchè non si riescì a rilevare le righe dell'azzurro e del violetto. La piccola tabella qui esposta dimostra che soltanto nel rosso, giallo e verde furono rilevabili alcune righe, negli altri campi, per la continuità dello spettro e anche per difetto dello strumento, non si riescì a fissare nessuna riga con qualche sicurezza. Come si vede dalla tabella, risulta che l'azoto emette, nello spettro da noi osservato, delle radiazioni che coincidono con quelle prodotte dalla scintilla che scocca nell'aria. Queste righe, come era da prevedersi sono accompagnate da quelle del magnesio, delle quali le due rilevate sono fra quelle che si vedono più facilmente anche alla fiamma e sono le

$$\lambda = 518.3 \text{ e } 517.2.$$

Fra le righe, quelle di $\lambda = 643.7$; 640.0 le abbiamo attribuite al ferro perchè meglio ci sembrarono avvicinarsi ai valori da noi trovati corrispondenti a 643; 640.5. Per la stessa ragione quelle corrispondenti alle lunghezze d'onda $\lambda = 539.8$ e 514.4 le abbiamo attribuite al carbonio perchè più vicine alle nostre misure 539.5 e 514.5. La riga gialla, brillante per la quale avremmo trovato il valore $\lambda = 591$, siamo rimasti incerti a quale

sostanza attribuirla, perchè più sostanze presentano delle righe con valori molto vicini come p. es.:

$$(^1)\ 591.4 \begin{cases} Fe \\ atm.\ (H^2O) \end{cases}$$

$$591.6 \begin{cases} Fe \\ atm.\ (H^2O) \end{cases}$$

$$591.9 \quad atm.\ (H^2O)$$

Le maggiori incertezze però le abbiamo incontrate nell' identificare la riga rossa brillante estrema, la più visibile e certa fra altre più o meno disperse di quel campo stesso, perchè la lunghezza d' onde corrispondente a 658.5 da noi trovata, non coincide nè con quelle più vicine, ma deboli del ferro, nè con quelle dello spettro prodotto dalla scintilla che attraversa l' aria.

Le righe più vicine brillanti di corpi comuni sono quelli del litio λ 670.8; e del H_α $\lambda = 656.3$. Ma la presenza del primo ci sembra poco probabile. Ci siamo trovati nella impossibilità di eseguire delle osservazioni col prisma di confronto e prendere delle fotografie.

Righe osservate $\lambda =$

rossa brillante	668.5	?
brillanti	643	Fe = 643.1
	640.5	Fe = 640
id.	632.5	N = 632.1
	630.5	N = 631.4
	629	N = 629.5
debole	619	Fe = 619.1, 618.3
brillante	591	?
riga nera doppia	589.5	Na
bene visibile	539.5	Co = 539.8
	518	Mg = 518.3
	517	Mg = 517.2
	514.5	C = 514.4 Fe 514.1

Oltre a queste righe se ne intravedevano altre nelle parti più disperse dello spettro, e qualche traccia di bande nell'azzurro e nel verde, come sopra è stato accennato, difficilissime da rilevare in causa della continuità dello spettro; nondimeno ci sembrarono occupare delle posizioni corrispondenti a quelle emesse dall'ossido di carbonio nei tubi di Geissler.

(1) Landauer, *Die Spectralanalyse*, Rowland's Wellenlängentafel der Fraunhofer'schen Linien, p. 140.

Da queste esperienze risulta che l'iodio portato a temperatura elevata lascia intravedere uno spettro di emissione, uno spettro luminoso.

La comparsa dello spettro dell'azoto viene a confermare le vedute riassunte colle parole sopra citate dal Kayser (1), ed era naturale che si dovesse vedere lo spettro luminoso e non quello oscuro considerando lo strato relativamente piccolo di gas a temperatura bassa che intercedeva fra quello a temperatura elevata e la estremità del tubo chiusa per mezzo del pallone, davanti al quale si facevano le osservazioni, e quindi dato il piccolo potere assorbente dei gas lo spettro non poteva essere rovesciato in modo sensibile. In modo affatto speciale si presentò lo spettro del sodio che apparve rovesciato; infatti la riga nera, che si poteva vedere doppia, appariva assai nettamente sul fondo costituito di bande indefinite e di righe luminose. Anche questo spettro non si rendeva visibile però che a temperature elevatissime.

Non crediamo che si possa invocare l'influenza dell' elettricità nel caso nostro, come si potrebbe non escluderla in quello di Liveing e Dewar nelle loro esperienze coll'arco voltaico.

Le linee dell'idrogeno furono riscontrate da Liveing e Dewar (2) nell'arco voltaico facendovi gocciare dell'acqua. Senza dubbio l' idrogeno si è sprigionato per l'alta temperatura che si ha nell'arco, ma qui infatti l'apparizione dello spettro di questo gas non esclude che sia dovuto, oltre che all' azione termica, anche a processi elettrici decorrenti nell'arco stesso.

Nel caso nostro è evidente che la corrente elettrica non può produrre altri effetti che non siano termici.

Nè ci sembra potrebbero essere invocate le influenze di reazioni chimiche, perchè le nostre esperienze preliminari includono già le difficoltà di determinare la combinazione diretta dell'ossigeno coll'azoto per effetto di temperature molto elevate; in ogni modo l'ossigeno era già stato eliminato e nel tubo non rimaneva che l'azoto. Che questo corpo potesse reagire col magnesio è probabile; però la reazione non poteva compiersi indefinitamente essendo limitata la quantità di magnesio. Nondimeno non possiamo escludere in modo assoluto la possibilità dell'intervento di una qualsiasi reazione chimica, benchè siamo persuasi che sia voler attribuire a questa influenza, nell'apparizione dello spettro dell'azoto, una portata eccessiva. A questa opinione siamo confortati anche dal fatto, sul quale abbiamo insistito, che la apparizione dello spettro luminoso in bande e in righe, oltre che avveniva al di fuori del concorso dell'ossigeno, non si manifesta che a temperatura elevatissima e cioè prossima a 3000° e difficilmente si comprende perchè non sia visibile a temperature inferiori.

(1) *Handb. d. Spectroscopie,* loco citato.

(2) D. Liveing and J. Dewar, *Note on the reversal of hydrogen lines, and on the outburst of hydrogen lines when water is dropped into the arc.* Proc. Roy. Soc. 35, pp. 74-76 (1883).

Chimica. — *Nuove reazioni del nitrossile (biossiammoniaca).* Nota del Corrispondente A. Angeli e del dott. F. Angelico (1).

Col nome di nitrossile noi abbiamo indicato il residuo:

$$NOH$$

che rappresenta uno dei prodotti che si formano nella « scissione alcalina » di alcuni derivati inorganici dell' idrossilammina, costituiti in modo analogo all'acido nitroidrossilamminico:

$$\begin{matrix} NOH \\ \| \\ NOOH \end{matrix}$$

Riguardo alla struttura del nitrossile diremo che, a prima vista, alcune reazioni conducono ad attribuirgli la forma:

$$> NOH$$

nella quale l'azoto figurerebbe come monovalente; ma lo studio di altre trasformazioni ed un più attento esame dei fatti rendono molto più probabile, come già a suo tempo ponemmo in rilievo, che esso sia da considerarsi come la *biossiammoniaca* (acido ipofosforoso della serie dell'azoto):

$$NH(OH)_2$$

ovvero come la corrispondente anidride:

$$NH(OH)_2 = ONH + H^2O.$$

Tale supposizione viene anche avvalorata dal fatto che ossidando l' idrossilammina con acido di Caro, si ottiene un liquido che si comporta come le sostanze che cedono il nitrossile (2):

$$NH_2(OH) \longrightarrow NH(OH)_2 \longrightarrow HNO.$$

Non è improbabile che la biossiammoniaca perda subito una molecola di acqua, giacchè come si verifica per la maggior parte dei composti del carbonio, finora non sono note sostanze nelle quali due ossidrili sieno uniti allo stesso atomo di azoto.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Questi Rendiconti 1901, Vol. X, 2° semestre, pag. 303.

Secondo questo modo di vedere la biossiammoniaca (nitrossile) rappresenterebbe un termine dei successivi prodotti di ossidazione dell'ammoniaca:

NH_3	ammoniaca
$NH_2(OH)$	idrossilammina
$NH(OH)_2$	biossiammoniaca
$N(OH)_3$	acido nitroso

dove, per rendere l'analogia più appariscente, l'acido nitroso è rappresentato sotto forma di idrato.

Dei due termini estremi, l'ammoniaca (naturalmente sotto forma di idrato) è una base debole ($K = 0{,}0023$) e l'acido nitroso è un acido del pari debole ($K = 0{,}045$). La costante di affinità dell'idrossilammina non è stata ancora determinata, ma senza dubbio si tratta di una base debolissima, giacchè non dà sali stabili che con gli acidi energici ed anche questi sali sono fortemente idrolizzati in soluzione acquosa. La biossiammoniaca, intermedia all'idrossilammina ed all'acido nitroso, dovrebbe avere i caratteri di una sostanza quasi neutra o tutto al più di un acido debolissimo.

Queste sostanze, nel loro comportamento, presentano naturalmente delle differenze; ma presentano anche delle analogie, le quali sono maggiori fra due termini consecutivi, mentre le differenze si fanno più spiccate nei termini estremi (ammoniaca ed acido nitroso).

Notevole p. e. è l'analogia di comportamento fra *ammoniaca* ed *idrossilammina*, giacchè entrambe reagiscono col gruppo carbonilico, cianico, nitrico, con i composti a doppi legami, ecc.

La *biossiammoniaca* ha un comportamento che ricorda quello dell'idrossilammina ed anche quello dell'*acido nitroso*. Infatti la biossiammoniaca reagisce p. e. sopra le aldeidi per dare acidi idrossammici:

$$R.COH + NH(OH)_2 \longrightarrow R.C(OH):NOH,$$

nello stesso modo che l'idrossilammina fornisce le ossime:

$$R.COH + NH_2(OH) \longrightarrow R.CH:NOH.$$

Biossiammoniaca ed idrossilammina reagiscono entrambe sui veri nitrosoderivati per dare rispettivamente nitrosoidrossilammine e diazocomposti. L'idrossilammina, come si è detto, si addiziona ai doppi legami per dare idrossilammine sostituite (Harries) e da alcune osservazioni fatte in questo Laboratorio, risulta molto probabile che anche la biossiammoniaca possa fare altrettanto, in questo caso con formazione di ossime. L'acido nitroso come è noto, reagisce del pari sui composti a doppi legami, sebbene in questo caso si ottengano per lo più sostanze un poco più complesse, ma che stanno in rapporto semplice con i prodotti da cui si è partiti.

Facendo reagire l'idrossilammina sopra composti p. e. della forma:

$$— CO . CH_2 . CO —$$

allora sono i carbonili che prendono parte e si formano ossime ovvero anidridi delle stesse (isossazoli); invece le stesse sostanze, per azione dell'acido nitroso, forniscono isonitrosoderivati, giacchè in questo caso il solo gruppo metilenico prende parte alla reazione:

$$— CO — CH_2 — CO — + ONOH \longrightarrow — CO . C(NOH) . CO —$$

Ora, secondo alcune esperienze che noi abbiamo ultimamente eseguite, sembra che anche in questo caso la biossiammoniaca si comporti in modo analogo all'acido nitroso: vale a dire il gruppo metilenico reagisce in questo senso:

$$— CO . CH_2 . CO — + (HO)_2 . NH \longrightarrow — CO . C(NH) . CO —$$

Sopra questa trasformazione ritorneremo quanto prima.

Ammoniaca ed idrossilammina non reagiscono sopra le ammine secondarie; invece l'acido nitroso le trasforma, come è noto, nelle nitrosammine:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!NH + ON . OH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!N . NO + H_2O$$

e le stesse ammine secondarie forniscono, come a suo tempo abbiamo dimostrato [1] dei composti che contengono un atomo di ossigeno in meno delle corrispondenti nitrosammine, i tetrazoni: evidentemente la reazione procede nello stesso modo:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!NH + NH(OH)_2 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!N . NH(OH) + H_2O,$$

con la differenza che questo termine intermedio può a sua volta perdere una molecola di acqua e il residuo si polimerizza per dare i tetrazoni:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!N . NH(OH) \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!N . N< \longrightarrow \left(\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!N . N<\right)_2,$$

identici a quelli che si preparano, secondo il metodo di E. Fischer, per ossidazione delle idrazine.

In questo schema noi abbiamo indicato due residui qualunque, ed un caso particolare interessante lo abbiamo studiato ultimamente sopra le ammine in cui uno dei due residui R è rappresentato dall'ossidrile:

$$\begin{matrix} R \\ (OH) \end{matrix}\!>\!NH.$$

(1) Questi Rendiconti, 1900, Vol. X, 2° semestre, pag. 303.

Queste sostanze non sono altro che idrossilammine monosostituite, e con acido nitroso forniscono le corrispondenti nitrosammine:

$$\overset{R}{OH}\!>\!NH + HO\,.\,NO \;=\; \overset{R}{OH}\!>\!N\,.\,NO + H_2O\,.$$

Come esempio noi abbiamo scelta la fenilidrossilammina, come la più accessibile. Rispetto alla biossiammoniaca si comporta in modo analogo alle ammine secondarie: la sola differenza in questo caso risiede nel fatto che l'ossidrile unito all'azoto imprime al prodotto intermedio un carattere speciale, l'eliminazione di acqua può compiersi in altro modo ed invece di ottenere il corrispondente tetrazone si arriva a composti diazoici:

$$\overset{R}{OH}\!>\!NH + NH(OH)_2 \;=\; \overset{R}{OH}\!>\!N\,.\,NH(OH) + H_2O\,,$$

da cui per eliminazione di una molecola di acqua fra un atomo di idrogeno ed uno dei due ossidrili:

$$\overset{R}{OH}\!>\!N\,.\,NH(OH) \;=\; \overset{R}{OH}\!>\!N \equiv N + H_2O\,,$$

ovvero:

$$\overset{R}{OH}\!>\!N\,NH(OH) \;=\; R\,.\,N : N(OH) + H_2O\,.$$

Invece d'isolare l'idrato del diazocomposto, noi abbiamo preferito giovarci di un artificio che in altri casi è stato impiegato con successo da Eugenio Bamberger (1): operammo in presenza di una sostanza capace di fissare il composto diazoico ed abbiamo data la preferenza all'α- naftolo, il quale con i sali del diazobenzolo forma, com'è noto, con tutta facilità il caratteristico benzolazo- α- naftolo:

$$C_6H_5\,.\,N : N\,.\,C_{10}H_6(OH)\,.$$

La soluzione alcoolica, e raffreddata con ghiaccio, di quantità equimolecolari di fenilidrossilammina, acido benzolsolfoidrossammico ed α- naftolo, venne resa alcalina con idrato sodico, aggiungendo se è necessario poca acqua in modo che tutto rimanga in soluzione. Siccome la fenilidrossilammina, in presenza di alcali, assorbisce con grande rapidità l'ossigeno dell'aria, abbiamo sempre operato in ambiente di idrogeno oppure di gas illuminante: durante la reazione si nota un lieve sviluppo gassoso e quindi il recipiente venne chiuso con un tappo di gomma attraversato da un tubo di vetro che pesca nel mercurio. Dopo pochi istanti il liquido, dapprima giallognolo, assume una

(1) Berliner Berichte XXVIII, 1218; XXXVII, 629.

colorazione rosso-bruna che va sempre più aumentando di intensità. Allo scopo di escludere che la materia colorante possa formarsi anche in seguito ad altre reazioni, noi abbiamo trattato nello stesso modo, con alcool ed alcali, le sostanze che ponemmo a reagire, ma prendendole due a due:

(1) fenilidrossilammina

(2) acido benzolsolfoidrossammico

(3) α- naftolo.

In nessuno dei tre casi, provenienti dalle tre combinazioni, potemmo constatare la formazione del color rosso.

Nel domani il contenuto del pallone venne fortemente diluito con acqua, la quale determina la separazione di un olio pesante, e dopo qualche ora si filtra il liquido per carta bagnata. Si fa passare allora una corrente rapida di anidride carbonica e la sostanza solida che si separa viene raccolta sopra un filtro alla pompa, lavata con acqua e successivamente con poco alcool. In tal modo si ottiene una sostanza di colore rosso-bruno, che purificata dal benzolo bollente si presenta in cristalli dai riflessi metallici verdi che fondono a 206°.

Gr. 0,0953 di sostanza diedero cc. 9.3 di azoto a 22° e 751 mm. (corr.).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$
N	11,20	11,29

Si scioglie negli alcali con colorazione rossa ed è perfettamente identico col benzolazo- α- naftolo

$$C_6H_5 . N : N . C_{10}H_6(OH)$$

che preparammo espressamente per il confronto anche col solito metodo. Come era facile a prevedere, assieme a questa sostanza se ne formano anche altre che noi abbiamo senz'altro trascurate giacchè per noi presentavano un'interesse del tutto secondario.

Questo nuovo modo di formazione dei composti diazoici presenta un interesse speciale e probabilmente rappresenta anche l'ultimo che la teoria fa prevedere.

Riunendo le reazioni che conducono ai composti diazoici, si ottiene la seguente serie:

(1)	$C_6H_5 . NH_2$	+ NOOH =	$C_6H_5 . N_2(OH)$	+ H_2O	(Griess)
(2)	$C_6H_5 . NH . OH$	+ NOH =	"	"	
(3)	$C_6H_5 . NO$	+ $NH_2 . OH$ =	"	"	(Bamberger)
(1)	$C_6H_5 . NO_2$	+ NH_3 =	"	"	(Bamberger)

I termini della prima colonna rappresentano i successivi prodotti di ossidazione dell'anilina; quelli della seconda i prodotti di riduzione dell'acido

nitroso: la loro somma è sempre costante. Altri metodi di formazione dei composti diazoici non si possono immaginare; e se anche un giorno si riuscisse p. e. a preparare un nuovo prodotto di ossidazione dell'anilina, ciò che è assai problematico, resterebbe sempre a scoprire anche il corrispondente termine di riduzione dell'acido nitroso, tale che soddisfaccia alla condizione sopra enunciata.

Gli altri metodi che in casi speciali vengono seguiti nella preparazione di taluni composti diazoici, rientrano nella cerchia di quelli descritti ed appartengono quasi tutti, per quanto artificiosi si presentino, a quello che Griess scoperse per il primo.

Fisica matematica. — *Intorno ai problemi dell'equilibrio elettrico e dell'induzione magnetica.* Nota di E. Almansi, presentata dal Socio V. Volterra.

1. Consideriamo uno spazio finito S, limitato dalla superficie σ, che supporremo ammetta in ogni suo punto un piano tangente unico, e due raggi di curvatura finiti e diversi da zero: la superficie σ è dunque, per ipotesi, convessa.

Sia φ il potenziale di una massa distribuita sulla superficie σ con densità h, ovunque finita e continua: la derivata di φ rispetto alla normale interna n in un punto qualunque A di σ, è espressa dalla formola:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)_A = -2\pi h(A) + \int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2} h\, d\sigma, \tag{1}$$

ove $h(A)$ denota il valore di h nel punto A, $d\sigma$ l'elemento di superficie attiguo ad un punto variabile A', r la distanza AA', θ l'angolo che la direzione AA' forma con la normale n nel punto A.

Supponiamo che lo spazio S sia occupato da un corpo conduttore dell'elettricità, carico di una massa E, e che nello spazio esterno si trovino altre masse, comunque distribuite ma fisse, il cui potenziale diremo ψ.

Per ottenere la densità corrispondente allo stato d'equilibrio della massa E sulla superficie del conduttore, occorre determinare una funzione h, finita e continua in tutti i punti di σ, che verifichi l'equazione $\int_\sigma h\, d\sigma = E$, e tale che in un punto qualunque A di σ si abbia:

$$2\pi h(A) = \int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2} h\, d\sigma + \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_A; \tag{2}$$

giacchè allora, detto φ il potenziale della massa E, distribuita sulla superficie σ con densità h, sarà per le formole (1) e (2):

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)_A + \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_A = 0,$$

ossia, in un punto qualunque di σ, $\frac{\partial}{\partial n}(\varphi + \psi) = 0$; quindi, nello spazio S, $\varphi + \psi = \text{cost}$: e questa è appunto la condizione d'equilibrio.

Se non esistono masse esterne ($\psi = 0$) dovrà aversi, detta allora e la densità:

$$2\pi e(A) = \int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2} e\, d\sigma . \tag{3}$$

Da questa formola il Robin, ammettendo l'esistenza della funzione e, ne ha dedotto un'espressione notevole. Per semplicità noi porremo:

$$\frac{1}{2\pi}\frac{\cos\theta}{r^2} = V,$$

onde la formola (3) si potrà scrivere

$$e(A) = \int_\sigma V e\, d\sigma. \tag{4}$$

Sia f una funzione sottoposta alle sole condizioni d'esser finita e continua in tutti i punti di σ, e di verificare l'equazione:

$$\int_\sigma f\, d\sigma = \int_\sigma e\, d\sigma = E. \tag{5}$$

Costruiamo successivamente le funzioni f_1, f_2, ecc., definite in un punto qualunque A di σ dalle formule

$$f_1(A) = \int_\sigma V f\, d\sigma \ , \ f_2(A) = \int_\sigma V f_1\, d\sigma \ , \text{ ecc.} \tag{6}$$

Qualunque sia la primitiva funzione f, si ha:

$$\lim_{n=\infty} f_n = e \ (^1). \tag{7}$$

(1) G. Robin, *Distribution de l'Électricité sur une surface fermée convexe.* Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CIV, pp. 1834 a 1887.

Per arrivare a questa formula il Robin dimostra da prima, che la differenza fra il massimo ed il minimo valore del rapporto $\frac{fn}{e}$ tende verso zero. Poi fa vedere che il rapporto $\frac{fn}{e}$ tende esso stesso verso un limite in ogni punto di σ. Ne viene di conseguenza che $\frac{fn}{e}$ tende verso una certa costante k, ossia che

(8) $$\lim_{n=\infty} f_n = ke.$$

Il Robin osserva che se la funzione f ha lo stesso segno in tutti i punti di σ, non può essere $k = 0$. Ma poi dimostra che per qualunque valore di n si ha:

(9) $$\int_\sigma f_n \, d\sigma = \int_\sigma f \, d\sigma;$$

quindi per la formola (5), sarà $\int_\sigma f_n \, d\sigma = \int_\sigma e \, d\sigma$, e perciò $k = 1$: onde la formula (8) si ridurrà alla (7).

Nella prima parte della sua dimostrazione il Robin, seguendo il metodo di Carlo Neumann per la risoluzione del problema di Dirichlet, divide la superficie σ in due gruppi di regioni: un primo gruppo corrispondente ai punti nei quali il rapporto $\frac{f}{e}$ è minore della media aritmetica M tra il suo minimo ed il suo massimo valore; ed un secondo gruppo corrispondente ai punti nei quali $\frac{f}{e}$ è maggiore di M. Se esistono delle regioni ove $\frac{f}{e}$ sia uguale ad M, esse possono attribuirsi indifferentemente all' uno o altro gruppo.

Come ha osservato il prof. Volterra, questa divisione della superficie σ (divisione che deve poi ripetersi per tutti i successivi rapporti $\frac{f_1}{e}, \frac{f_2}{e}$, ecc.) può presentare delle difficoltà, d'altronde superabili [1].

Nella presente Nota faccio vedere come si può arrivare alla formula (7), seguendo in sostanza la via tracciata dal Robin, ma con un procedimento più semplice e del tutto rigoroso (per il quale non si richiede la divisione della sup. σ, a cui accenno sopra). Questo procedimento, al pari di quello del Robin, suggerisce poi le note formule di risoluzione dell'equazione (2), e di un'altra più generale relativa al problema dell' induzione magnetica.

Io dovrò ammettere col Robin l'*esistenza* della funzione e che verifica l'equazione (3). Ricorrendo al metodo del Neumann, sopra menzionato, si

[1] Volterra, *Sul principio di Dirichlet*, Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tomo XI, a. 1897.

può ritrovare l'espressione di e data dal Robin, senza presupporne l'esistenza: ma il procedimento è allora più complicato (1). Il metodo del Robin, colle lievi modificazioni che vi apporto in questa Nota, presenta il vantaggio di risolvere i problemi fondamentali dell'Elettrostatica e del Magnetismo nel modo più semplice, e per una vasta classe di corpi: per tutti quelli, cioè, la cui superficie σ soddisfa le condizioni poste in principio, e pei quali si può, in un modo qualunque, assicurasi dell'esistenza di e (2).

2. In virtù dell'ipotesi fatta sulla superficie σ, che essa ammetta in ogni suo punto due raggi di curvatura finiti, esisterà una quantità *finita* D tale che una sfera di diametro D, tangente alla superficie σ in un suo punto qualunque A, e situata, rispetto al piano tangente, della stessa parte di σ, contenga l'intera superficie σ nel suo interno. Da semplici considerazioni geometriche risulta immediatamente che per qualunque posizione del punto A' sopra σ, sarà $\frac{\cos\theta}{r} \geq \frac{1}{D}$ $(r = AA',\ \theta = \widehat{AA', n})$. Dunque il rapporto $\frac{\cos\theta}{r}$ ammetterà un limite inferiore λ_0, *maggiore di zero.*

In modo analogo si vedrebbe che caso dovrà ammettere un limite superiore λ_1, *finito.*

La quantità $V = \frac{1}{2\pi r}\cdot\frac{\cos\theta}{r}$ ammetterà un limite inferiore V_0 *maggior di zero*, giacchè r ammette certamente un limite superiore *finito.*

La densità $e(A) = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2}\, e\, d\sigma$ sarà ovunque compresa fra

$$\frac{\lambda_0}{2\pi}\int_\sigma \frac{e\, d\sigma}{r} \text{ e } \frac{\lambda_1}{2\pi}\int_\sigma \frac{e\, d\sigma}{r}$$

(ricordiamo che e ha per tutto lo stesso segno), ossia fra $\frac{\lambda_0}{2\pi}$ P e $\frac{\lambda_1}{2\pi}$ P, ove P denota il potenziale dovuto alla massa E in equilibrio; ovvero, tra $\frac{\lambda_0}{2\pi C}$ E e $\frac{\lambda_1}{2\pi C}$ E, ove C rappresenta la *capacità* $\frac{E}{P}$ del conduttore, quantità *finita e maggiore di zero.*

Da ciò segue che il rapporto $\frac{e}{E}$ ammetterà un limite inferiore α_0 *maggiore di zero*, ed un limite superiore α_1 *finito.*

3. Ciò premesso, osserviamo che per dimostrare la formula (7) basterà provare che se g è una funzione finita e continua in tutti i punti di σ, la

(1) Vedi, p. es., Poincaré, *Théorie du Potentiel*

(2) È ben noto che si possono costruire infinite superficie σ, per le quali e si sa determinare.

quale verifichi l'equazione $\int_\sigma g\, d\sigma = 0$, e costruiamo le funzioni g_1, g_2, ecc., applicando successivamente la formula

$$(10) \qquad g_{n+1}(A) = \int_\sigma V g_n\, d\sigma\ , \quad (n = 0, 1, 2 \ldots ; g_0 = g)$$

analoga alle (6), si avrà

$$(11) \qquad \lim_{n=\infty} g_n = 0 .$$

Infatti, supponendo dimostrata questa formula, prendiamo $g = f - e$: la condizione $\int_\sigma g\, d\sigma = 0$ sarà soddisfatta in virtù della formula (5). Avremo poi:

$$g_1(A) = \int_\sigma V g\, d\sigma = \int_\sigma V f\, d\sigma - \int_\sigma V e\, d\sigma = f_1(A) - e(A),$$

vale a dire, in tutti i punti di σ, $g_1 = f_1 - e$. Analogamente si troverebbe $g_2 = f_2 - e$, ecc.; e in generale: $g_n = f_n - e$. Sarà quindi, per la formula (11), $\lim_{n=\infty} (f_n - e) = 0$, ossia $\lim_{n=\infty} f_n = e$, il che appunto vogliamo provare.

4. Le funzioni g_n soddisfanno l'equazione $\int_\sigma g_n\, d\sigma = \int_\sigma g\, d\sigma = 0$, che rientra, come caso particolare, nella (9). Ciò può dimostrarsi col procedimento indicato dal Robin, od anche nel modo seguente.

Se G è il potenziale di una massa distribuita sulla superficie σ con densità uguale a g, in un suo punto qualunque A si avrà:

$$\frac{\partial G}{\partial n} = -2\pi g(A) + \int_\sigma \frac{\cos\theta}{r^2}\, g\, d\sigma =$$

$$= -2\pi \left\{ g(A) - \int_\sigma V g\, d\sigma \right\} = -2\pi \{ g(A) - g_1(A) \}.$$

Poichè $\int_\sigma \frac{\partial G}{\partial n}\, d\sigma = 0$, sarà:

$$\int_\sigma \{ g(A) - g_1(A) \}\, d\sigma = 0 ,$$

ossia

$$\int_\sigma g_1\, d\sigma = \int_\sigma g\, d\sigma = 0 .$$

E analogamente:

$$\int_\sigma g_2\, d\sigma = 0\,, \ldots, \int_\sigma g_n\, d\sigma = 0\,; \quad \text{c. v. d.}$$

5. In virtù di questa formula l'equazione (10) si potrà scrivere:

$$g_{n+1}(A) = \int_\sigma V g_n\, d\sigma - V_0 \int_\sigma g_n\, d\sigma = \int_\sigma (V - V_0)\, g_n\, d\sigma\,,$$

(V_0 denotando il limite inferiore di V); od anche:

$$g_{n+1}(A) = \int_\sigma (V - V_0)\, \frac{g_n}{e}\, .\, e\, d\sigma\,.$$

Per semplicità supponiamo $E > 0$, quindi, in tutti i punti di σ, $e > 0$. Se μ_n è il massimo valore assoluto del rapporto $\frac{g_n}{e}$, avremo:

$$|g_{n+1}(A)| \leqq \mu_n \int_\sigma (V - V_0)\, e\, d\sigma\,.$$

Ma:

$$\int_\sigma (V - V_0)\, e\, d\sigma = \int_\sigma V e\, d\sigma - V_0 \int_\sigma e\, d\sigma = e(A) - V_0 E = e(A)\left\{1 - \frac{V_0 E}{e(A)}\right\}$$

$$\leqq e(A)\left\{1 - \frac{V_0}{\alpha_1}\right\},$$

ove α_1 rappresenta il limite superiore del rapporto $\frac{e}{E}$ (§ 2). Quindi, posto $1 - \frac{V_0}{\alpha_1} = p$:

$$\left|\frac{g_{n+1}(A)}{e(A)}\right| \leqq p\mu_n\,,$$

e per conseguenza, detto μ_{n+1} il massimo valore assoluto di $\frac{g_{n+1}}{e}$:

$$\mu_{n+1} \leqq p\mu_n\,. \tag{12}$$

Ora la costante p è positiva, come risulta da questa stessa formula: ed è minore dell'unità: dunque μ_n tende a zero col crescere di n; perciò tenderà a zero, in tutti i punti di σ, il rapporto $\frac{g_n}{e}$, e quindi ancora g_n.

Resta così dimostrata la formula (11), e per conseguenza la (7).

6. Veniamo ora al problema dell'induzione magnetica. Come caso particolare, otterremo la soluzione dell'equazione (2).

Lo spazio S sia occupato da un corpo capace di magnetizzarsi, e si trovi in presenza di date masse magnetiche. Sia ψ il loro potenziale. Proponiamoci di determinare il potenziale φ del magnetismo indotto.

Esso deve presentare tutti i caratteri del potenziale di una massa distribuita con continuità sulla superficie σ del corpo, e in ogni punto A di σ verificare l'equazione:

$$\mu\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n'}\right)_A = (1-\mu)\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_A ,$$

ove n denota la normale interna, n' la normale esterna, μ la *permeabilità magnetica* del corpo, che riteniamo costante.

Ponendo:

$$a = \frac{\mu - 1}{\mu + 1} ,$$

l'equazione precedente si potrà scrivere:

$$(13) \qquad (1+a)\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A + (1-a)\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n'}\right)_A = -2a\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_A .$$

Se consideriamo φ come il potenziale di una massa distribuita sulla superficie σ con densità h avremo:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A = -2\pi h(A) + 2\pi\int_\sigma V h\, d\sigma \ , \quad \left(\frac{\partial\varphi}{\partial n'}\right)_A = -2\pi h(A) - 2\pi\int_\sigma V h\, d\sigma ;$$

onde, sostituendo nell'equazione (13), a $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_A$ e $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n'}\right)_A$, queste loro espressioni, e risolvendo rispetto ad h(A), otteremo l'equazione funzionale:

$$(14) \qquad h(A) = a\left\{\int_\sigma V h\, d\sigma + \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)_A\right\} ,$$

che deve essere verificata dalla funzione h.

Per ottenere h, poniamo $g = \frac{1}{2\pi}\frac{\partial\psi}{\partial n}$, e costruiamo successivamente le funzioni g_1, g_2, ecc., mediante la formola (10).

La condizione $\int_\sigma g\, d\sigma = 0$ è soddisfatta, giacchè $\int_\sigma \frac{\partial\psi}{\partial n}\, d\sigma = 0$, ψ essendo il potenziale di masse esterne. Varrà per conseguenza la formula (12). Da ciò segue che la serie $\sum_0^\infty \frac{g_n}{e}$ è uniformemente convergente. Lo stesso

avverrà della serie $\sum_0^\infty g_n$, e, a maggior ragione, della serie $\sum_0^\infty a^{n+1} g_n$: infatti la permeabilità magnetica μ è sempre positiva, quindi la costante a sarà, in valore assoluto, minore dell'unità.

Pongasi allora:

$$h = \sum_0^\infty a^{n+1} g_n \ . \qquad \left(g_0 = g = \frac{1}{2\pi}\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)$$

Tenendo conto della formula (10), si riconosce immediatamente che la funzione h, così espressa, verifica l'equazione (14) (1).

7. Se facciamo $a = 1$, l'equazione (14) si riduce alla (2), la quale sarà perciò verificata se si pone $h = \sum_0^\infty g_n$ (2).

Si avverta che essendo, per qualunque valore di n, $\int_\sigma g_n \, d\sigma = 0$, sarà anche $\int_\sigma h \, d\sigma = 0$. Avremo dunque risoluta l'equazione (2) nell'ipotesi che il conduttore non contenga alcuna carica. Se esso contiene una carica E, dovremo aggiungere ad h la densità e corrispondente alla distribuzione naturale di detta carica.

Matematica. — *Sulla rappresentazione in modo conforme-coniugato di due superficie di rotazione l'una sull'altra.* Nota del dott. Ubaldo Barbieri, presentata dal Corrispondente G. Castelnuovo.

In relazione a quanto fu esposto nella Nota precedente, proponiamoci, data una superficie S_1 di rotazione, di determinare un'altra superficie S_2, eziandio di rotazione, su cui S_1 sia rappresentabile in modo conforme-coniugato.

Indicando con

$$z = f(r_1)$$
$$z = \varphi(r_2)$$

le equazioni delle curve meridiane della prima e seconda superficie rispettivamente; con

$$\begin{cases} r_1 = \text{cost} \\ \theta_1 = \text{cost} \end{cases} \qquad \begin{cases} r_2 = \text{cost} \\ \theta_2 = \text{cost} \end{cases}$$

(1) Cfr. col metodo del Beer, che può vedersi nelle *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme* del Duhem.

(2) V. Robin, Nota cit.

le equazioni dei paralleli e dei meridiani su di esse, gli elementi lineari delle due superficie assumeranno, com'è noto, la forma seguente

$$(1)\qquad \begin{cases} ds_1^2 = (1 + f'^2)\, dr_1^2 + r_1^2\, d\theta_1^2 \\ ds_2^2 = (1 + \varphi'^2)\, dr_2^2 + r_2^2\, d\theta_2^2 . \end{cases}$$

Se vogliamo che la rappresentazione conservi i sistemi coniugati, è noto che, indicando con $D_1 , D_1'' \ ; \ D_2 , D_2''$ i coefficienti delle due seconde forme fondamentali, rispettivamente per la prima e seconda superficie, si dovrà avere l'uguaglianza

$$\frac{D_1}{D_1''} = \frac{D_2}{D_2''} .$$

Servendoci delle espressioni delle coordinate cartesiane x , y , z dei punti delle due superficie, in funzione delle coordinate curvilinee r e θ, sarà facile ricavare

$$\frac{D_1}{D_1''} = \frac{f''}{r_1 f'} \quad , \quad \frac{D_2}{D_2''} = \frac{\varphi''}{r_2 \varphi'} ,$$

onde l'uguaglianza precedente diviene

$$(2)\qquad \frac{f''}{r_1 f'} = \frac{\varphi''}{r_2 \varphi'} .$$

Ciò premesso, pongasi

$$(3)\qquad \begin{cases} d\varrho_1 = \dfrac{\sqrt{1 + f'^2}}{r_1}\, dr_1 \\ d\varrho_2 = \dfrac{\sqrt{1 + \varphi'^2}}{r_2}\, dr_2 ; \end{cases}$$

saranno allora $\varrho_1 , \theta_1 \ , \ \varrho_2 , \theta_2$ i parametri isometrici sulle due superficie, e gli elementi lineari (1) ridotti alla forma isoterma-isometrica, diverranno

$$(4)\qquad \begin{cases} ds_1^2 = r_1^2(\varrho_1)\ (d\varrho_1^2 + d\theta_1^2) \\ ds_2^2 = r_2^2(\varrho_2)\ (d\varrho_2^2 + d\theta_2^2) . \end{cases}$$

Se la rappresentazione di S_1 su S_2 deve essere altresì conforme, il modo più generale di ottemperarvi, consiste, com'è noto, nel porre

$$(5)\qquad \varrho_1 + i\,\theta_1 = f(\varrho_2 + i\,\theta_2) .$$

Ora, tenuto conto che la (2) stabilisce una relazione fra r_1 ed r_2, ossia, per le (3), un legame fra ϱ_1 e ϱ_2, soddisferemo alla precedente relazione (5) ponendo

$$\begin{cases} \varrho_1 = c\varrho_2 \\ \theta_1 = c\theta_2 . \end{cases}$$

Dalla prima si ricava

$$d\varrho_1 = c\,d\varrho_2\,,$$

e per le (3)

$$\frac{\sqrt{1+f'^2}}{r_1}\,dr_1 = c\,\frac{\sqrt{1+\varphi'^2}}{r_2}\,dr_2\,, \tag{6}$$

equazione che dovrà essere soddisfatta se si vuole che la rappresentazione di S_1 su S_2 sia conforme.

Riassumendo, la rappresentazione in modo conforme-coniugato della superficie di rotazione S_1 sull'altra S_2, ci sarà, dunque, definita dalle due equazioni

$$\begin{cases} \dfrac{\sqrt{1+f'^2}}{r_1}\,dr_1 = c\,\dfrac{\sqrt{1+\varphi'^2}}{r_2}\,dr_2 \\ \dfrac{f''}{r_1 f'} = \dfrac{\varphi''}{r_2 \varphi'}\,. \end{cases} \tag{7}$$

Tenuto conto della proporzionalità fra gli elementi delle due prime forme fondamentali, per essere la rappresentazione conforme, la seconda di queste due equazioni si potrà porre sotto la forma

$$\frac{r_1 f''}{f'(1+f'^2)} = \frac{r_2 \varphi''}{\varphi'(1+\varphi'^2)}\,,$$

dalla quale, tenuto conto della prima, sarà facile dedurre

$$\frac{\varphi''\,dr_2}{\varphi'\sqrt{1+\varphi'^2}} = \frac{1}{c}\,\frac{f''\,dr_1}{f'\sqrt{1+f'^2}}\,;$$

e da questa, essendo

$$\int \frac{X''\,dx}{X'\sqrt{1+X'^2}} = -\log\left\{\frac{1}{X'} + \sqrt{1+\frac{1}{X'^2}}\right\} - \log A\,,$$

ricaveremo

$$\frac{1}{\varphi'} + \sqrt{\frac{1}{\varphi'^2}+1} = A\left\{\frac{1}{f'} + \sqrt{\frac{1}{f'^2}+1}\right\}^{\frac{1}{c}}\,,$$

con A e c costanti arbitrarie.

Eseguendo, quindi, un'integrazione nella prima equazione delle (7), potremo allora a detto sistema (7) sostituire il seguente

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\varphi'} + \sqrt{\dfrac{1}{\varphi'^2}+1} = A\left\{\dfrac{1}{f'} + \sqrt{\dfrac{1}{f'^2}+1}\right\}^{\frac{1}{c}} \\ c\log r_2 = \displaystyle\int \frac{dr_1}{r_1}\,\frac{\sqrt{1+f'^2}}{\sqrt{1+\varphi'^2}}\,, \end{cases} \tag{8}$$

intendendo sostituito nella seconda di queste equazioni a φ' il suo valore in funzione di r_1:

$$\varphi'(r_2) = F(r_1) \tag{9}$$

dato dalla prima.

La seconda delle (8), dandoci

$$r_2 = \theta(r_1), \tag{10}$$

ci fornisce la corrispondenza fra le due superficie, acciò la rappresentazione sia conforme-coniugata; mentre se nella (9) sostituiremo per r_1 il suo valore in funzione di r_2, dato dalla (10), potremo con quadrature ricavarci il valore di $\varphi(r_2)$, che definisce la curva meridiana della seconda superficie S_2, che volevamo determinare.

Peraltro, in luogo di eseguire la sostituzione diretta, è più semplice porre

$$\frac{1}{f'} + \sqrt{\frac{1}{f'^2}+1} = \lambda_1 \qquad \text{da cui} \qquad \sqrt{1+f'^2} = \frac{\lambda_1^2+1}{\lambda_1^2-1}$$

$$\frac{1}{\varphi'} + \sqrt{\frac{1}{\varphi'^2}+1} = \lambda_2 \qquad \text{»} \qquad \sqrt{1+\varphi'^2} = \frac{\lambda_2^2+1}{\lambda_2^2-1}:$$

ed allora il sistema (8) diviene

$$\begin{cases} \lambda_2 = A\lambda_1^{\frac{1}{c}} \\ c \log r_2 = \displaystyle\int \frac{\dfrac{\lambda_1^2+1}{\lambda_1^2-1}}{\dfrac{\lambda_2^2+1}{\lambda_2^2-1}} \frac{dr_1}{r_1} \end{cases}$$

dove λ_1 è funzione nota di r_1.

Sostituendo il valore di λ_2 dato dalla prima equazione nella seconda, questa diviene la relazione fra r_2 ed r_1 che darà la corrispondenza fra le due superficie.

Da essa si vede che se si assume $c = 1$, $A = 1$, si ha sempre

$$\log r_2 = \log r_1 + \log \varepsilon;$$

lo stesso accade per $A = 1$, e $c = -1$; e le due superficie non differiranno fra loro.

Ma se $c \neq \pm 1$, o $A \neq \pm 1$, allora la relazione fra r_2 ed r_1 diviene tale che la seconda superficie risulterà distinta dalla prima.

Geometria. — *Sui gruppi di proiettività.* Nota di Guido Fubini, presentata dal Socio L. Bianchi.

1. In una mia Memoria (1) ho dimostrato che, se un gruppo discontinuo di collineazioni reali (immaginarie) lascia fissa una forma quadratica (Hermitiana) di tipo ellittico o iperbolico, esso è propriamente discontinuo: ciò che ha portato a svariate applicazioni di tali gruppi a problemi aritmetici e funzionali. Qui per la prima volta io tratterò i gruppi *generali* di proiettività, lascino, o no, essi fissi una forma quadratica o Hermitiana.

Lo sviluppo delle idee di questa Nota deve essere lasciato a future ricerche, che si presentano non troppo difficili. Per brevità mi occuperò qui solo di proiettività reali: le proiettività immaginarie si studiano, sostituendo nel seguente teorema forme Hermitiane a forme quadratiche; per essere più semplice parlerò solo di forme ternarie: il metodo è però generale.

2. Il teorema fondamentale è il seguente:

Un gruppo discontinuo G *di proiettività reali* P *a determinante* $+1$ *nelle variabili omogenee* x_1, x_2, x_3, *coordinate in un piano* π, *è propriamente discontinuo in una regione* R *di uno spazio* S_5 *a* 5 *dimensioni. Lo spazio* S_5 *non è che il piano* π *considerato come luogo di coniche* $\Sigma a_{ik} x_i x_k = 0$ *a coefficienti reali, ossia è quello spazio, in cui le* a_{ik} *sono coordinate reali omogenee (e in cui* G *opera pure in modo proiettivo). La regione* R *di* S_5 *è quella che corrisponde a forme* F *definite (elissi immaginarie a coefficienti reali di* π*) non degeneri.*

Dim. Una proiettività P, ridotta a forma canonica, è di uno dei tipi seguenti:

(I) $x_1' = \varrho_i x_i$ $(i = 1, 2, 3)$ (ϱ_i costanti reali; $\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3 = 1$)

(II) $x_1' = \varrho_1 x_1$ $x_2' = \varrho_2(\cos\theta x_2 - \operatorname{sen}\theta x_3)$ $x_3' = \varrho_2(\cos\theta x_3 + \operatorname{sen}\theta x_2)$ $(\varrho_1 \varrho_2^2 = 1)$

(III) $x_1' = \varrho_1(x_1 + x_2)$ $x_2' = \varrho_1 x_2$ $x_3' = \varrho_2 x_3$ $(\varrho_1^2 \varrho_2 = 1)$

(IV) $x_1' = x_1 + x_2$ $x_2' = x_2 + x_3$ $x_3' = x_3$.

Ora, ricordando che per una forma F definita non degenere le quantità a_{11}, a_{22}, a_{33} sono sempre differenti da zero, si riconosce tosto che se una tale forma può essere portata dalla P in una forma infinitamente vicina, allora P è del tipo (I) o del tipo (II). (Ricordiamo che F è rappresentata da un punto, che supponiamo a distanza finita dal contorno di R). Se la P è del (I) tipo, devono essere tutte le ϱ pochissimo differenti da $+1$ (caso da

(1) *Sulle forme quadratule ed Hermitiane*, ecc. Atti dell'Accademia Gioenia, 1904.

escludersi, perchè P sarebbe allora infinitesima e G, contro l'ipotesi, non sarebbe discontinuo) oppure una di esse, p. es. ϱ_1, deve essere pochissimo differente da $+1$, mentre ϱ_2, ϱ_3 differirebbero di pochissimo da -1. La P^2 in quest'ultimo caso sarebbe infinitesima (ciò ch'è assurdo, perchè G è supposto discontinuo) a meno che non fosse proprio $\varrho_1 = 1, \varrho_2 = \varrho_3 = -1$. Se la P è del (II) tipo si riconosce tosto (con ragionamenti analoghi a quelli di Fricke *Automorphe Functionen*, pag. 97) che, se nessuna potenza di P è infinitesima, deve essere $\varrho_1 = 1$, e θ razionale con 2π. Le uniche proiettività P di G che possono portare una F in una forma infinitamente vicina sono perciò proiettività di uno dei tipi seguenti:

$$(P_1) \qquad x_1' = x_1 \quad x_2' = -x_2 \quad x_3' = -x_3$$
$$(P_2) \qquad x_1' = x_1 \quad x_2' = \cos\theta\, x_2 - \operatorname{sen}\theta\, x_3 \quad x_3' = \cos\theta\, x_3 + \operatorname{sen}\theta\, x_2 .$$

Ora P_1, P_2 lasciano fisse rispettivamente le forme:

$$(F_1) \qquad l x_1^2 + m x_2^2 + n x_3^2 + 2p x_2 x_3$$
$$(F_2) \qquad l x_1^2 + m(x_2^2 + x_3^2)$$

dove l, m, n, p sono costanti qualunque, legati dalla sola condizione che F_1 (F_2) sia definita. Il sistema delle (F_1) uno è spazio a 3 dimensioni S_3 in S_5; il sistema delle (F_2) è una retta S_1 in S_5; come rivela un facile calcolo le uniche forme F (gli unici punti di R) che P_1 o P_2 portano in forme (in punti) infinitamente vicini sono quelle (quelli) che sono infinitamente vicine a una delle forme F_1 o F_2 (vicini allo S_3 o S_1 assiale della considerata trasformazione). Di più notiamo che dato lo spazio assiale S_3 o S_1, la P_1 o la P_2 sono determinate a meno al più dell'angolo θ. Ora, se G fosse in R impropriamente discontinuo, vicino a ogni punto di R passerebbe uno di questi S_1 o di questi S_3; in una regione di R esisterebbero almeno due di questi S_1 o S_3 infinitamente vicini; siano U, V le corrispondenti trasformazioni; le $U^{-1}VU$ e la V sarebbero trasformazioni (simili) con spazî assiali *distinti*, ma infinitamente vicini. La $U^{-1}VUV^{-1}$ sarebbe perciò infinitesima, senza però ridursi all'identità. Il gruppo G, contenendo trasformazioni infinitesime, non sarebbe discontinuo, contro l'ipotesi.

L'importanza di questo teorema e dell'analogo per proiettività complesse (cfr. § 1) consiste in questo, che esso dà uno spazio, in cui un gruppo *discontinuo qualunque* è impropriamente discontinuo, e perciò *possiede un campo fondamentale* H. Per la ricerca dei campi fondamentali è, come ho dimostrato nella Memoria citata, assai importante l'introduzione di metriche ossia di un invariante (distanza) di 2 punti. Anche nel nostro caso 2 punti di S_5 (due coniche di π) hanno, com'è ben noto, non uno, ma due invarianti distinti rispetto a ogni proiettività di π; il vedere quale possa essere l'im-

portanza di tali invarianti nella ricerca effettiva dei campi fondamentali, deve essere lasciato a future ricerche.

3. Accennerò ora, come i risultati precedenti, diano senz'altro il mezzo di risolvere le due questioni *fondamentali*:

I. Quando mai G opererà in modo propriamente discontinuo sulle $\frac{x_1}{x_3}, \frac{x_2}{x_3}$, considerate come variabili complesse, e si potrà perciò parlare di funzioni delle $\frac{x_1}{x_3}, \frac{x_2}{x_3}$ invarianti per G (automorfe)?

II. Come si possono applicare i risultati precedenti alla teoria aritmetica delle forme quadriche di tipo iperbolico?

Ad entrambe le domande si risponde con uno stesso artificio.

Consideriamo il piano π come luogo di rette ξ_1, ξ_2, ξ_3 e il gruppo G′ (correlativo di G) nelle variabili ξ. Pensiamo a G′, al solito, come operante sulle forme F′ quadriche $\Sigma\beta_{ik}\xi_i\xi_k$ e indichiamo ancora con S, R lo spazio delle β_{ik} e quella regione di esso che corrisponde a forme definite. La F′, se degenere, si sdoppia in due punti immaginarî coniugati; lo studiare come G opera sulle variabili complesse $\frac{x_1}{x_3}, \frac{x_2}{x_3}$ corrisponde perciò a studiare come G′ opera sulle coniche degeneri. Costruito perciò un poliedro H′ fondamentale per G′ in S avremo:

Il gruppo G *è propriamente discontinuo nelle variabili complesse* $\frac{x_1}{x_3}, \frac{x_2}{x_3}$ *e può servire alla costruzione di funzioni automorfe, allora e allora soltanto che* G′ *opera in modo propriamente discontinuo sulle forme quadriche degeneri, ossia quando* H′ *ha tra le sue faccie un pezzo della superficie* $(\beta_{ik}) = 0$. Indico con (β_{ik}) il determinante delle β. Sia ora $\Sigma a_{ik} x_i x_k$ una forma iperbolica in coordinate di punti. Sarà $\Sigma a_{ik}\beta_{ik}$ un invariante per G e G′; la F è determinata, appena sia dato in S l'iperpiano I definito da $\Sigma a_{ik}\beta_{ik} = 0$ (dove β_{ik} si intendono come coordinate correnti). E la F si potrà dire ridotta, se I taglia H′: ne discende tosto che ogni forma F è equivalente almeno a una ridotta; di più le regioni di I interne ai poliedri fondamentali contigui ad H′ si potranno con una trasformazione di G′ portare entro H′; essi determineranno così nuove forme ridotte, che diremo contigue alla forma ridotta iniziale. Le proiettività, lascianti fissa la F, corrisponderanno a proiettività di S, lascianti fisso l'iperpiano I ecc. Come si vede dunque, anche la teoria delle forme di tipo iperbolico rientra nella nostra teoria generale ed è completamente analoga alla teoria di Klein per le forme di Gauss.

Oss. I^a. Il fatto che i gruppi proiettivi su 2 variabili omogenee conducano precisamente a gruppi lascianti fissa una forma quadratica risulta ora evidente dal fatto che il discriminante (β_{ik}) di una forma quadratica o

Hermitiana in 2 variabili è di 2° grado nei coefficienti della forma. Nel nostro caso la $(\beta_{ik}) = 0$ è di 3° grado; è perciò interessante lo studio diretto delle proiettività lascianti fissa una forma di 3° grado o di grado più elevato: Dopo la presentazione della presente nota io sono giunto al seguente teorema: *Un gruppo reale proiettivo, che lascia fissa una varietà* V, *e senza trasformazioni infinitesime è propriamente discontinuo in quella regione (se esiste) i cui punti sono interni alla propria quadrica polare rispetto a* V; un teorema analogo vale per gruppi complessi, e per i sistemi di varietà; da questo teorema si possono dedurre di nuovo i precedenti risultati.

Oss. II^a. Per quanto, come ho detto nel § 1, la teoria delle proiettività complesse si possa trattare direttamente in modo analogo, pure osserverò che scindendo ogni variabile nella parte reale e nella immaginaria, il loro studio può (*in un certo senso*) rientrare nello studio delle proiettività reali; è pure ben chiaro che queste ultime sono caso particolare di proiettività complesse. Così p. es. le collineazioni reali trasformanti in sè una forma quadratica reale $\Sigma a_{ik} x_i x_k$ sono caso particolare delle collineazioni generali trasformanti in sè la forma Hermitiana $\frac{1}{2} \Sigma a_{ik}(x_i x_k^0 + x_k x_i^0)$, dove le x_i^0 sono le variabili immaginarie coniugate delle x_i.

Fisica. — *Ricerche ed esperienze di telefonia elettrica senza filo.* Nota preliminare di Quirino Majorana, presentata dal Socio P. Blaserna.

Subito dopo l'invenzione della telegrafia elettrica senza filo, era naturale che il desiderio di poter trasmettere anche la parola, mediante l'uso di rapide perturbazioni od oscillazioni elettriche si facesse sentire. Il problema si presentava abbastanza seducente, anche perchè l'apparato ricevente di un possibile *telefono elettrico senza filo*, non doveva essero più studiato; il rivelatore o detector magnetico di Marconi, o i coherer a decoesione spontanea molto probabilmente si sarebbero prestati a riprodurre i suoni o le parole trasmessi mediante onde elettromagnetiche di variabile intensità.

Molte volte fu annunziato dalla stampa la realizzazione di un simile dispositivo, ma a me non consta che serie esperienze sieno state sinora eseguite, seguendo il concetto suesposto.

Chi comincia a studiare questo problema, crede forse alla necessità di produrre *onde elettromagnetiche persistenti* di lunghezza paragonabile a quelle adoperate in telegrafia senza filo. È perciò che taluno ha proposto di servirsi delle rapide oscillazioni date da un arco cantante, cercando di aggiungere al circuito vibrante di esso, altro circuito aperto destinato a disperdere energia nel libero spazio e nel suolo. Ma la piccolezza dell'energia disponibile nel circuito Duddel (anche se questo è posto in vibrazione dalla

lampada Hewitt), dipendente principalmente dalle piccole differenze di potenziale in giuoco, non credo abbia permesso risultati pratici. È dunque difficile sperare, allo stato attuale della scienza, la realizzazione diun telefono senza filo a mezzo di onde elettromagnetiche persistenti, di grande lunghezza.

Da più di un anno ho preso a studiare il problema, scartando sin dal principio tale via, e riassumo in questa Nota i risultati principali delle mie esperienze, riservandomi, non appena mi sarà possibile, di fornire più ampie spiegazioni su di essi. Ecco intanto il principio su cui si basano le attuali ricerche:

Tra le palline di uno spinterometro scocchi una serie di scintille ininterrottamente. Una delle palline è unita al suolo, l'altra con un'antenna irradiante; abbiamo così realizzata una stazione Marconi del tipo più primitivo. Ad una certa distanza un *detector*, fornito anch'esso di antenna e di comunicazione col suolo, permette di ascoltare il rapido succedersi delle scintille con tutte le particolarità. Si acceleri la produzione delle scintille alla stazione trasmittente; al rivelatore finiremo per avere la percezione del suono corrispondente alla frequenza di quelle scintille. Che realmente il detector possa seguire anche lo svolgersi di suoni relativamente alti, possiamo convincercene subito montando così la stazione trasmittente. Un corista elettromagnetico in azione, è connesso sul tratto della piccola scintilla dovuta all'extracorrente di apertura della sua bobina, con un'antenna di qualche metro posta fuori della finestra, e con la tubulatura del gas. Orbene un detector posto anche alla distanza di alcune stanze o piani dell'edificio in cui si esperimenta, permette di ascoltare la esatta riproduzione del suono del corista, qualunque ne sia l'altezza. Mediante uno dei metodi che sono descritti in seguito, accresciamo il numero delle scintille nell'unità di tempo al di là del limite permesso con l'uso del corista elettromagnetico. Quando quel numero è di circa 10000 a 1″, non si sente più al detector il fischio o sibilo corrispondente all'altezza così elevata, ma solo un crepitio irregolare dovuto a qualche scintilla più o meno intensa delle altre. La spiegazione di tal fatto può esser la seguente: o la depressione elementare del ciclo di isteresi del ferro del detector, dovuta a ciascuna scintilla, provoca correnti indotte nel circuito telefonico troppo deboli, o il telefono, a causa della sua inerzia elettrica e meccanica, è incapace di seguire vibrazioni così rapide.

È noto ora che la parola articolata è accompagnata talvolta da suoni o sibili il cui periodo può essere anche di 1/15000 di 1″; ma queste delicatissime sfumature della voce umana non arrivano al ricevitore di un ordinario apparato telefonico; tanto è ciò vero che la lettera *s* non viene mai percepita. Ciò non toglie che la riproduzione telefonica della viva voce sia praticamente perfetta. Diremo dunque che tutti quei congegni destinati alla trasmissione o riproduzione indiretta della parola (telefono, fotofono, fono-

grafo ecc.) dànno risultati pratici soddisfacenti, pur non essendo impressionati dalle sfumature acustiche inferiori a 1/10000 di 1″ circa.

Ritornando al nostro oscillatore che fornisce 10000 scintille al 1″, supponiamo di aver trovato un mezzo per far variare l'intensità, o la differenza di potenziale propria di ciascuna scintilla. Supponiamo p. e. di poter raccorciare o allungare a volontà la distanza tra le palline dello spinterometro, lasciando inalterato il numero delle scintille nell'unità di tempo. Questi raccorciamenti e allungamenti successivi siano causati da una vibrazione sonora che investa un congegno collegato con una delle palline dello spinterometro; l'altra pallina rimanga rigorosamente ferma. Esaminando con uno specchio, girante intorno ad un asse parallelo alle scintille, la rapida successione delle scariche, potremo allora veder queste svolgersi con i loro estremi appoggiati, anzichè su due rette parallele, su una retta (pallina ferma) e una linea sinuosa (pallina mobile) raffigurante la vibrazione sonora. È chiaro che l'antenna sotto l'azione di queste scariche di variabile intensità, irradia nello spazio energia che, fra gli altri, ha anche il periodo del suono prodotto davanti lo spinterometro. Il detector riproduce allora questo suono, ed è da sperare che anche la parola articolata possa venire trasmessa.

Seguendo dunque questo ordine di idee, si tratta di risolvere successivamente due distinti problemi: *generare* la rapida successione di scintille; *modularne* indi la intensità od altro carattere, in guisa che l'energia irradiata oscilli anche col periodo e con l'ampiezza dei variabili e complicati suoni da trasmettere.

Vari modi di produzione delle scintille.

a) Una macchina elettrostatica a 38 dischi, capace di fornire ad ogni istante una notevole quantità di elettricità, è posta in comunicazione con lo spinterometro unito all'antenna e alla terra. L'antenna si protende nell'aria libera per circa dieci metri al disopra dell'edificio. Le palline dello spinterometro sono di circa 1 cm. di diametro, la loro distanza 2 mm. Si ha così una serie di scintille con la frequenza massima di 1/3000 di 1″.

b) Un rocchetto d'induzione capace di dare 15 cm. di scintilla, è fornito di speciale interruttore a mercurio. Questo liquido viene per forza centrifuga lanciato da un braccio girante, su di una periferia orizzontale sulla quale sono disposti 40 bicchierini di vetro, traversati al fondo da conduttori rilegati insieme. Il mercurio riempie i bicchierini, e la corrente è chiusa quando il getto entra su un bicchiere, interrotta fra un bicchiere e il successivo. Si arriva così a circa 4000 interruzioni al 1″. Se si dispone di corrente diretta a 150 volt, si possono avere scintille paragonabili per intensità a quelle ottenute in *a*); si ha il vantaggio della maggiore frequenza.

c) Un interruttore di Wehnelt a diaframma forato è stato costruito con diaframma di porcellana con un foro di 0,6 mm. Adoperando lo stesso

rocchetto e la stessa corrente primaria che in *b*), si ha una frequenza di 3 a 4000 scintille a 1″; ma la loro lunghezza scende al disotto del millimetro per l'aggiunta della capacità dell'antenna e della terra.

d) Era mio intendimento sperimentare anche con un alternatore Tesla ad alta frequenza; ne ho commissionato uno all'ing. Santarelli di Firenze, ma non ho avuto ancora il tempo di servirmene.

e) Il primario di un rocchetto di 40 cm. di scintilla è traversato dalla corrente alternata di città a 40 periodi completi per 1″ (diff. masima di potenziale 50 volt). Il secondario è congiunto al solito spinterometro. Per intensità al primario inferiori agli 8 ampère, tenendo le palline dello spinterometro a 3 mm. di distanza, si ha una serie di scintille che ripetono marcatamente il suono dellla corrente alternata; e per ciascun semiperiodo si hanno parecchie scintille. Il numero di queste va crescendo con l'intensità al primario. Se si va al di là degli 8 ampère, le scintille si fondono insieme o quasi, non essendo più possibile scinderle allo specchio girante. Ciò è conseguenza della notevole quantità di calore svolto nella scarica; l'aria resta permanentemente conduttrice anche per la presenza di vapori metallici e le masse elettriche si neutralizzano prima che abbiano raggiunta la differenza di potenziale necessaria per il passaggio delle scintille a freddo. Ma se si soffia violentemente sul tratto di scintilla, si osserva nuovamente la scissione delle scariche allo specchio girante. Queste sono notevolmente aumentate di numero nell'unità di tempo, e quando l'intensità al primario è di circa 24 ampère, per ogni semiperiodo della corrente alternata passano più di 100 scintille. È ovvio che tal numero dipende oltrechè dalla intensità al primario, dalla capacità dell'antenna e dalla lunghezza del tratto di scintilla. Ma è interessante avvertire che le scintille si susseguono con una certa regolarità, e quasi con equidistanza, meno che al passaggio da un semiperiodo al successivo; qui si ha solo un'interruzione nel fenomeno luminoso che, per le condizioni suaccennate, oscilla da 1/500 a 1/1000 di 1″. È conseguenza di questo speciale modo di succedersi delle scariche, che chi sta vicino allo spinterometro sente appena il basso suono della corrente alternata, mentre è notevolissimo un sibilo, non molto bene definito in altezza che corrisponde alle numerose scariche che avvengono nell'unità di tempo (circa 10.000 a 1″).

Per soffiare sulle scintille, si adopera indifferentemente bombole di aria compressa o di anidride carbonica liquida o vapore acqueo a 2 o 3 atmosfere.

Di questi cinque metodi, (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*), quello che ha dato migliori risultati, dipendentemente dalla notevole quantità di energia impiegata, è l'ultimo, benchè in principio desse poco affidamento, a causa della presenza del periodo della corrente alternata.

Modulazione delle scintille.

f) Servendoci del dispositivo *a*, si sostituisca ad uno de bracci dello spinterometro, un delicato conduttore metallico, capace di vibrare con una ampiezza notevole. Se esso è legato p. e. ad una delle branche di un corista elettromagnetico, le scintille restano così modulate secondo il suono del corista. È da avvertirsi che quando esse sono più corte sono anche più fitte, restando costante la produzione di elettricità nell'unità di tempo da parte della macchina elettrostatica. Ma questa maggior frequenza non compensa la diminuzione di lunghezza nel riguardo dell'energia irradiata dall'antenna o raccolta dal detector, giacchè questo restituisce esattamente il suono del corista insieme a quello corrispondente alla frequenza media delle scintille della macchina.

Se il braccio vibrante dello spinterometro viene affidato a una leva mossa da una membrana vibrante, si può anche trasmettere il robusto suono di una canna d'organo, non la parola, essendo questa incapace di far vibrare sufficientemente la membrana ed essendo troppo piccolo il numero di 3000 scintille a 1″, fornite dalla macchina elettrostatica. Queste esperienze si possono ripetere servendosi solo di sorgenti elettriche di piccolissima potenza (*a*, *b*, *c*). È perciò impossibile far vibrare con una membrana il braccio dello spinterometro, se in questo scoccano le scintille fornite dalla corrente alternata (*e*). Qui essendo necessario soffiare energicamente, le delicate vibrazioni della leva portata dalla membrana verrebbero impedite.

g) Si può pensare a modulare le scintille servendosi di uno qualunque degli agenti che modificano il potenziale esplosivo. Così per l'azione della luce ultravioletta proveniente da un arco voltaico, la frequenza delle scintille ottenute con la macchina elettrostatica aumenta notelvolmente. Se la luce ultravioletta è periodica e il suo periodo corrisponde a un suono, si sente al detector questo suono. L'azione è piuttosto debole, nè si ottengono buoni risultati facendo variare l'intensità del fascio luminoso per le vibradi una membrana.

h) Ponendo sotto la serie delle scintille (*a*, *b*, *c*) una fiamma, il regime del passaggio delle scariche cambia. Se la fiamma pulsa (fiamma manometrica) si potrebbe sperare nella ripetizione del periodo di essa da parte delle scintille. Una prima prova dà risultato negativo, ma complicando notevolmente la disposizione, con l'adoperare parecchie anzichè una sola fiamma manometrica, poste in vibrazione da una sola capsula, si arriva alla riproduzione di qualche suono semplice, non della parola.

i) La connessione fra lo spinterometro e l'antenna è fatta attraverso una spira di filo di rame avvolgente un nucleo di fili di ferro dolce. Una seconda spira più fitta, è avvolta su questa e, se in essa s'invia una cor-

rente diretta, in guisa da magnetizzare il nucleo, il regime delle scintille (*a*, *b*, *c*) varia. Se la corrente è alternata si ode al detector, debolmente, il suono fondamentale di essa. Esperienze istituite inserendo la seconda spira in un circuito microfonico ordinario, non hanno dato risultati apprezzabili.

Tutte le esperienze che seguono sono state istituite servendosi delle scintille ottenute con la corrente alternata (*e*).

l) Si è detto della necessità di soffiare le scintille ottenute come in *e*, quando l'intensità al primario del rocchetto supera un certo limite. Se si rende il soffio intermittente, l'antenna irradia energia con corrispondente discontinuità; tantochè se il getto gassoso è interrotto periodicamente in guisa da rendere un suono come in una sirena, questo suono è ripetuto marcatamente al detector. L'esperienza riesce bene anche quando la distribuzione dei fori del disco girante che interrompe il getto è fatta con apparente irregolarità, onde sovrapporre più periodi vibratorî. Un accordo musicale di 4 suoni è così trasmesso dall'antenna con assoluta fedeltà.

m) Pensando all'esperienza precedente, si è subito indotti a studiare una disposizione tendente a far variare l'intensità di un getto gassoso sotto l'azione di una membrana vibrante. Delicatissime disposizioni, che spiegherò in pubblicazioni successive, mi hanno permesso di risolvere questo problema. Il getto gassoso pulsa così ripetendo già per suo conto i suoni prodotti dinanzi alla membrana; e *tale ripetizione è talvolta più intensa dei suoni originali*, specie se si adopera uno di quegli imbuti conici usati nei fonografi. Dirigendo il getto contro le scintille, si può ottenere la trasmissione di suoni semplici o d'accordi. La trasmissione della parola riesce in una guisa deficente giacchè al detector s'intende solo qualcosa d'incomprensibile ma che rassomiglia alla voce umana. Il difetto del metodo sta in ciò: che le scintille subiscono l'azione intermittente del soffio gassoso, ma non ne seguono i passaggi intermedi di intensità. Esse si sfioccano irregolarmente per un soffio un po' debole, e solo al di là di una certa violenza sono nettamente oscillatorie.

n) Ma il regime del passaggio delle scintille cambia anche se il getto gassoso pulsando, si mantiene sempre al di sopra del valore per cui le scariche si sfioccano, senza cioè mai annullarsi. La variabilità dell'azione sulle scintille è allora dovuta non più alla asportazione dell'atmosfera calda o ricca di vapori metallici del tratto di scintilla, ma al mutevole valore della pressione alla quale le scariche avvengono. Se dunque manteniamo il getto assai violento e lo facciamo pulsare senza mai annullarlo, è chiaro che le scintille debbono seguire tutte le sue modalità. Ma per un getto assai violento una membrana vibrante si mostra incapace di agire, specie se essa vibra sotto l'azione della parola.

Una corrente microfonica di notevole intensità è allora inviata in conveniente trasformatore; la corrente trasformata traversa un circuito leggerissimo

ed elastico, posto in un intenso campo magnetico, circuito che entra in vibrazione ripetendo con grande aumento di ampiezza le vibrazioni della membrana del microfono. Contro una parte del circuito mobile è diretto il getto gassoso, che stavolta può essere molto intenso. Le scintille restano fortemente impressionate dal getto, ma purtroppo vi sono tante trasformazioni in questo complicato meccanismo, che chi ascolta al detector non afferra ancora il senso delle parole pronunciate dinanzi al microfono.

o) Si deve principalmente ricercare la ragione del parziale insuccesso della precedente esperienza, nel periodo proprio delle vibrazioni meccaniche del circuito mobile nel campo magnetico. Sostituiamo al circuito solido elastico un getto conduttore di mercurio: esso entra in vibrazione e gli spostamenti sono talvolta assai notevoli. Facciamo scoccare le scintille tra un conduttore fisso e il getto di mercurio e contemporaneamente soffiamole permanentemente.

In conseguenza delle vibrazioni del getto di mercurio, la lunghezza delle scintille è variabile, e se tutto è ben disposto al detector arriva distintamente qualcuna delle parole pronunziate dinanzi al microfono.

Lavorando in questo ordine di idee, sono riuscito a perfezionare la indicata disposizione, come risulterà da ulteriori pubblicazioni, tantochè *al detector ho potuto ottenere un'esatta e completamente comprensibile riproduzione della parola, a mezzo delle pulsazioni elettriche dell'antenna.*

La distanza tra la stazione trasmittente e la ricevente era la massima disponibile nell'edificio in cui si è sperimentato; attraverso tutti i muri dell'Istituto fisico di Roma la parola era nettamente percepibile.

Notisi che mentre l'antenna irradiante era posta fuori dell'edificio, potevasi nettamente ascoltare al telefono del detector, stando completamente chiusi nel corpo dell'edificio, come per esempio nelle cantine; l'antenna ricevente era un pezzo di filo di circa un metro.

Tali condizioni mi permettono di affermare, per la pratica da me già acquistata in fatto di recezioni radiotelegrafiche, che qualora si fosse sperimentato all'aria aperta, fornendo il detector di antenna libera simile a quella della stazione trasmittente *la portata della detta trasmissione telefonica senza filo, sarebbe stata indubbiamente di qualche chilometro.*

p) Comunque verrà perfezionata la disposizione precedente, essa non sarà mai scevra d'inconvenienti. Principalissimo tra questi l'uso di una vena liquida di mercurio che, sotto l'azione di scintille e di un getto gassoso, réstituisce il metallo in uno stato inadatto a successive esperienze. Per cui è mio intendimento risolvere il problema della modulazione delle scintille seguendo altro concetto.

Se allo spinterometro trasmittente, costituito da due rigidi bracci metallici, si sopprime la comunicazione col suolo o quella coll'antenna, la trasmissione a distanza di energia elettromagnetica, resta quasi completamente impedita.

E se si riuscisse a immaginare un artificio al fine di far variare la resistenza ohmica di una di quelle due comunicazioni, in corrispondenza delle vibrazioni di una membrana, avremmo a nostra disposizione un nuovo mezzo di trasmissione telefonica senza filo. In altri termini occorrerebbe trovare un *microfono* adatto alla modulazione non di una corrente a basso potenziale, come si fa già ordinariamente nella pratica, ma di scariche a potenziale elevato per le quali l'incertezza di contatto dei granelli di carbone di uno dei soliti microfoni sarebbe di nessun ostacolo.

È su questa via che sto ora lavorando e mi preme fin d'ora di accennare che ho ottenuto dei *nuovi tipi di microfono fondati sull'uso di conduttori elettrolitici, che sodisfanno ai bisogni della ordinaria telefonia a filo, forse meglio dei soliti microfoni a polvere.* Essi, pel principio su cui si basano, si scostano completamente da quelli già conosciuti e lasciano sperare di poterci fornire correnti telefoniche ad alta intensità, promettendo così di riuscire utilissimi oltrechè nel nuovo ramo della telefonia senza filo, nell'altro più vecchio e importante della telefonia ordinaria.

Terminerò ricordando che non mi sono per ora curato di studiare la *portata* massima delle descritte esperienze. Come ho detto, credo che essa sia attualmente di qualche chilometro, ma è da avvertire che si può notevolmente aumentare l'energia irradiata con l'uso di un trasformatore più razionale di quello che non sia un rocchetto di Ruhmkorff.

Del resto, pur rimanendo sempre dentro distanze più modeste di quelle raggiunte in radiotelegrafia, è ovvio che la radiotelefonia avrà tutti i difetti e tutti i vantaggi della prima. Se il problema della sintonia sarà dunque ben risoluto per la ordinaria telegrafia senza filo, avverrà lo stesso per la telefonia. Ed infatti anche qui si tratta di definire nettamente il periodo proprio di vibrazione elettrica, periodo contenuto più volte dentro il passaggio di una sola delle scintilline elementari. Ciò può ottenersi cominciando a sostituire il circuito di scarica sinora adoperato, con un sistema capace di oscillare con piccolo smorzamento elettrico. Di un secondo circuito aperto, risuonante col primo, farebbe parte l'antenna e la terra. Nella trasmissione dunque completa occorrerà distinguere:

1° il periodo elettrico delle scintille, dipendente dalla capacità, dalle autoinduzioni ecc. in giuoco;

2° la frequenza delle scintille dipendente dalla potenza impiegata al primario del trasformatore, dalla lunghezza delle scintille, dalla violenza del soffio gassoso, dalla capacità elettrica del circuito e poco dalle altre costanti elettriche;

3° il periodo della corrente alternata, periodo ingombrante, ma che può non nuocere molto alla bontà delle recezioni, specie se si studierà in seguito il modo di rendere il diagramma della corrente alternata impiegata, più brusco nei punti di variazione nulla;

4° il periodo variabile dei suoni o della parola da trasmettere, che è quello che più interessa.

Come si vede si tratta di un meccanismo molto complicato, ma i risultati già ottenuti fanno sperare che presto esso possa rendere utili servigi nella pratica.

Chimica. — *Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche.* Nota di O. Gasparini [1], presentata dal Corrispondente L. Balbiano [2].

Fra tutti i procedimenti proposti per la distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche, i più hanno semplicemente un interesse storico, sia perchè non raggiungono che molto imperfettamente lo scopo, sia per le grandi precauzioni che bisogna avere.

I procedimenti finora più universalmente in uso sono quelli di Fresenius e Babo, e Marino-Zuco [3].

Il metodo di Fresenius e Babo in riassunto è il seguente: Gli organi vengono suddivisi meccanicamente, quindi impastati con acido cloridrico di data concentrazione, fino ad avere una poltiglia di giusta fluidezza. Questa poltiglia vien posta su capsula di porcellana o in un pallone, che poi si scalda a bagno-maria, e di tempo in tempo vi si proiettano circa due grammi per volta di clorato di potassio. Allorchè il liquido è divenuto giallo, si può dire che l'operazione è terminata. Gl'inconvenienti che offre questo metodo, che per tanti anni ha tenuto incontrastato il primo posto, non son pochi. Tra i principali vanno annoverati i seguenti: alcuni metalli formano col cloro delle combinazioni volatili, quindi è facile aver delle perdite. Inoltre, se per evitare queste perdite ci serviamo di apparecchi chiusi, la schiuma che si forma a ogni nuova aggiunta di clorato di potassio può esser di grave inconveniente. Si metta poi che non è escluso il caso in cui si possano avere esplosioni, e che la quantità di sali che occorre aggiungere per avere l'ossidazione non è indifferente, e può nuocere al risultato dell'analisi.

Le modificazioni proposte al metodo di Fresenius e Babo per cercar di perfezionarlo, non han di molto avvantaggiato il processo stesso.

Il metodo di Marino-Zuco ha dato migliori risultati. Com'è noto, il Marino-Zuco ricopre la sostanza con acido nitrico in un pallone, e poi fa passare una corrente di biossido d'azoto. Quindi scalda e mantiene il liquido

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-fermaceutico e tossicologico della R. Università di Roma.

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. IV, fasc. 7°, 2° semestre 1888.

(3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 308.

all'ebollizione, facendolo di quando in quando raffreddare, poi tornando a scaldare. Allorchè dallo strato superficiale dei grassi non si svolgono più bollicine, fa passare attraverso il liquido una corrente d'ossigeno o d'aria per completare le combustione.

Ora, perchè un metodo nuovo possa sostituire quelli in uso, deve soddisfare a queste due condizioni:

1° Che i risultati siano più esatti.

2° Che sia per quanto più è possibile eliminata l'attenzione e le manualità dell'operatore, e limitato l'uso di reattivi.

Il metodo che io propongo soddisfa a entrambe queste condizioni, e nel miglior modo desiderabile; sia perchè dà risultati con errori compresi nei limiti di errori ordinari di analisi o quasi, sia perchè è di una semplicità straordinaria e non importa che l'uso dell'acido nitrico. E siccome l'ossidazione si compie per azione della corrente elettrica, l'apparecchio, una volta regolato, come tutti in genere gli apparecchi che funzionano coll'elettricità, non ha più bisogno di alcuna cura. Si opera nel seguente modo:

La sostanza da sottoporre alla distruzione vien messa, allo stato in cui si trova, in un bicchiere a precipitazione abbastanza largo e alto (io ho usato bicchieri di cm. 20 di altezza e cm. 10 di diametro) e ricoperto di acido nitrico concentrato puro. Se la sostanza era stata in alcool, com'è il caso generale in cui si abbiano da analizzare le viscere sospette di avvelenamento, è bene scacciare per quanto è più possibile l'alcool, perchè l'acido nitrico in quelle condizioni agisce abbastanza violentemente e può far travasare il contenuto del bicchiere. Questo vien coperto da un grande vetro d'orologio, che porta due fori, a distanza di sei o sette centimetri fra di loro e posti simmetricamente. Per questi due fori passano due bacchette di vetro, all'estremità delle quali sono due lamine di platino, che servono da elettrodi. Naturalmente il filo che congiunge le lamine con l'esterno, passando nell'interno delle bacchette, dev'esser di platino, per impedire che, rompendosi quelle, un altro metallo venga a trovarsi in contatto dell'acido nitrico, e a inquinare quindi la sostanza da analizzare. Inoltre il filo deve essere di un certo spessore, acciocchè non si riscaldi molto al passaggio di una corrente d'intensità che può arrivare, volendo, fino a 8-10 Amp. Le lamine vanno piegate ad angolo retto con le bacchette, in modo che poi si trovino orizzontalmente e la loro forma e dimensione è varia. Io ho usato lamine quadrate, di cinque centimetri di lato. In caso eccezionale, si possono sostituire con un semplice filo a spirale. Si fissano le bacchette in modo che una lamina si trovi in fondo al recipiente, l'altra poco sotto la superficie dell'acido nitrico. È bene, prima di applicare la corrente elettrica, far subire alla sostanza un'ossidazione, facendola semplicemente stare in contatto dell'acido nitrico per delle ore e magari per qualche giorno, e ciò per evitare l'azione abbastanza violenta che si avrebbe se si applicasse subito la cor-

rente. Naturalmente, in casi d'urgenza, si procede subito, e allora la distruzione avviene rapidissima. Però in questo genere di analisi il tempo ha un valore molto relativo, quindi io consiglio di aspettare. La corrente di cui dobbiamo servirci dev'essere continua, altrimenti in corrente alternata un po' di platino passa in soluzione (1) e può alterare i risultati dell'analisi.

La direzione di essa è pressochè indifferente; però ho notato che per la distruzione dei grassi è più conveniente che il polo positivo si trovi superiormente, e quasi in contatto collo strato oleoso, che subito si forma alla superficie. L'intensità della corrente può variare da 2 a 10 Amp. e, com'è naturale, il tempo occorrente per la distruzione dipende, oltre che dalla quantità e natura della sostanza organica, anche dall'intensità di corrente. Però un'intensità media di 4-6 Amp. è quella che più si presta, evitando così un troppo riscaldamento dei fili di platino e del liquido. Perchè questo, appena incomincia il passaggio della corrente, si riscalda, e il calore agevola la distruzione. La forza elettromotrice è di 8 Volt.

Per quanto a me non sia mai accaduta una rottura del recipiente, nei numerosi casi in cui ho applicato il metodo, pure, per precauzione, è bene tener il bicchiere sopra una capsula di porcellana, acciocchè, specie in caso di perizia giudiziaria, rompendosi, non vada perduta l'analisi.

I fenomeni che si possono osservare al passaggio della corrente elettrica sono i seguenti:

Il liquido si riscalda e alla superficie si formano quattro o cinque centimetri di schiuma; al polo negativo nessuno sviluppo di gas; al polo positivo un piccolo sviluppo. Il bicchiere si riempie di vapori nitrosi, ed è per questo che l'operazione va fatta in cappa chiusa, per impedire che i vapori stessi si spandano nell'ambiente. Poi la schiuma va man mano diminuendo, e alla superficie si forma uno strato oleoso. Il liquido, da giallo e denso che era, si fa sempre più di un color chiaro e trasparente, fino a diventar limpidissimo. Lo strato oleoso superficiale viene a poco a poco diminuendo fino a scomparire del tutto, insistendo, specie se si ha cura che l'anodo con una faccia sia quasi in contatto con esso. Del resto, questo straterello di grasso che a temperatura ordinaria è solido e bianchissimo, non influisce affatto sui risultati dall'analisi, perchè con acqua acidulata per acido nitrico si può avere un lavaggio completo, scaldando ogni volta e agitando, poi lasciando raffreddare e filtrando per decantazione. Allorchè lo strato oleoso è molto ridotto, e il liquido è diventato limpidissimo e azzurrognolo, l'operazione può dirsi compiuta. La durata di questa dipende, come ho detto, dalla quantità della sostanza, e dalla intensità di corrente. Può durare poche ore, come pure due o tre giorni e più, se si vuol insistere nella distruzione completa

(1) R. Ruer, *Ueber die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen.* Zeitschrift f. phys. Chemie, XLIV, 81.

dei grassi. Però in tutto questo tempo l'operatore non deve mai occuparsi dell'apparecchio, salvo che per notare l'intensità della corrente (l'amperometro non va tenuto sotto la cappa!) e per aggiungere acido nitrico, qualora si fosse ridotto. Come si vede dunque le manualità e le precauzioni dell'operatore son ridotte al minimo desiderabile, giacchè l'apparecchio può funzionare anche di notte, senza alcun pericolo.

Una volta compiuta la distruzione, si separa per filtrazione a freddo il liquido dallo strato grasso, che vien lavato come ho detto precedentemente e le acque di lavaggio aggiunte alla soluzione, e con questa evaporate a bagno maria, su capsula di porcellana. Se prima di arrivare a secco lasciamo raffreddare, cristallizza una piccola quantità di sostanza organica ossidabilissima col calore, tanto che, evaporando, in massima parte si decompone. Questa sostanza è solubile in acqua e non influisce affatto sui risultati dell'analisi, e al gruppo dell'acido solfidrico precipitano solo tracce di sostanza organica. In ogni modo, se dopo evaporato per quanto più è possibile, si riprende con un po' d'acido nitrico e si risottopone la soluzione all'elettrolisi in un piccolo apparecchio, questa sostanza organica finisce col distruggersi del tutto, e si ha una soluzione perfettamente incolora, che non dà nessun precipitato con l'acido solfidrico.

Il metodo, in confronto di quello di Marino-Zuco, presenta un gran numero di vantaggi, sia per le manualità di gran lunga ridotte, sia per la distruzione più completa della sostanza organica e quindi maggior sicurezza nei risultati. Col metodo di Marino il biossido d'azoto s'introduce dall'esterno; col metodo elettrolitico la corrente elettrica scinde l'acido nitrico nel seguente modo:

$$HNO_3 = H' + NO_3'$$

Ora l'idrogeno non si svolge, ma agendo sull'acido nitrico lo può trasformare secondo le due equazioni:

$$HNO_3 + H = H_2O + NO_2$$
$$HNO_3 + H_2 = H_2O + HNO_2$$

dando così origine ad ipoazotite e ad acido nitroso.

Ma l'acido nitroso pare si decomponga in acqua e anidride nitrosa:

$$2HNO_2 = H_2O + N_2O_3$$

e quest'ultima ci dà, scomponendosi:

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

miscela eminentemente ossidante.

Inoltre l'anione NO_3' può dar luogo alle seguenti reazioni:

$$2NO_3' + H_2O = 2HNO_3 + O$$

In questo caso si ripristina acido nitrico e si sviluppa ossigeno; oppure:

$$NO_3' = NO_2 + O.$$

Come si vede dunque qui ossidi di azoto si formano nel liquido stesso, e la loro azione naturalmente è più energica. Inoltre col metodo di Marino, l'ossigeno è introdotto nella massa allo stato molecolare, e ha un potere ossidante quindi meno energico di quello ottenuto coll'elettrolisi, che si trova allo stato nascente e spiega la sua massima energia di combinazione. E che il solo ossigeno elettrolitico basterebbe per ossidare le sostanze albuminoidi, si dimostra sperimentalmente, sottoponendole all'azione dell'acido solforico concentrato e poi a una corrente di 5-7 Amp. Naturalmente l'azione è più lenta, perchè non vi concorrono tanti elementi ossidanti come per l'acido nitrico: e mentre con questo entrambi i poli, come abbiamo visto, agiscono da ossidanti, nel caso dell'acido solforico è il solo anodo che dà l'ossidazione.

Però anche qui la distruzione è completa. Ma io non consiglio l'uso dell'acido solforico, oltre che per la sua azione meno rapida, per i seguenti inconvenienti, che si avrebbero: alcuni elementi, come ad esempio l'arsenico, darebbero in queste condizioni prodotti volatili, che quindi occorrerebbe raccogliere, mentre con l'acido nitrico tutti danno prodotti ossidati fissi. Inoltre con acido solforico le sostanze albuminoidi hanno più tendenza a spumeggiare, e dopo la decomposizione l'acido è molto più difficile a esser scacciato, in confronto dell'acido nitrico.

I risultati che si ottengono col metodo della distruzione elettrolitica sono veramente ottimi. Analisi quantitative di elementi diversissimi mescolati allo stato di soluzione nelle sostanze albuminoidi (uova, carne, ecc.) hanno dato risultati mai inferiori al 98,5 % di sostanza introdotta.

Riporto qui alcuni dati. Le quantità di carne variano dai 150 ai 500 gr.

	Quantità di sostanza introdotta	Quantità di sostanza trovata e riportata	Trovato %
	gr.	gr.	
As_2O_3	0,0928	0,0921	99,25
»	0,068	0,0674	99,12
$HgCl_2$	0,0986	0,0971	98,48
Ag	0,0621	0,0616	99,20
$BaCl_2, 2H_2O$.	0,1234	0,1216	98,55
$PbNO_3$	0,2516	0,2492	99,05
$ZnSO_4, 7H_2O$	0,3128	0,3096	98,99
$CuSO_4, 5H_2O$	0,4168	0,4156	99,72

Inoltre altri vantaggi si hanno con l'applicazione di questo metodo. In presenza di rame, per esempio, purchè non siano traccie, il catodo prende

il colore caratteristico di questo metallo, riconoscibile così a una semplice ispezione degli elettrodi. Per il piombo all'anodo si ha formazione del biossido, di color pulce, anch'esso caratteristico. L'argento, se si trovasse in quantità superiore all'equivalente di cloro che sta nella sostanza organica, in queste condizioni darebbe un deposito nerastro al catodo, deposito che scomparirebbe al cessar della corrente. Ma l'argento sarebbe certamente svelato dalla formazione del cloruro, che annerisce alla luce, e che in parte si depositerebbe in fondo al bicchiere, e in parte si mescolerebbe al grasso, dandogli un color sporco caratteristico, che non scomparisce con il prolungamento della corrente elettrica, come sarebbe il caso se si trattasse di sostanze carboniose. Un deposito nerastro al catodo darebbero pure il nichel e il cobalto, deposito che ugualmente scompare al cessar della corrente. Il bario in parte sarebbe trasformato in solfato dall'acido solforico prodottosi per ossidazione dello zolfo delle sostanze organiche, e si depositerebbe in fondo al bicchiere o anche sarebbe ritenuto dai grassi; ma data la sua discreta solubilità in acido nitrico concentrato, in buona parte si troverebbe nel residuo della soluzione nitrica evaporata. L'antimonio e lo stagno si trasformano rispettivamente in pentossido Sb_2O_5 e biossido SnO_2, entrambi insolubili in acido nitrico. Abbiamo così una separazione netta dell'antimonio e dello stagno dall'arsenico, che si viene a trovare sotto forma di acido arsenico, e perciò solubile. Non dobbiamo quindi ricorrere al metodo proposto da Meyer, di fondere cioè con carbonato e nitrato sodico i solfuri solubili in solfuro di ammonio, per separare i primi due dall'arsenico.

Procederemo dunque nel modo seguente:

La soluzione nitrica con le acque di lavaggio vien evaporata, per quanto è possibile, a bagno-maria, su capsula di porcellana, e poi il residuo, sia o no completamente solubile, è ripreso con acido nitrico (da 30 a 50 cm^3) e risottoposto all'elettrolisi in un piccolo apparecchio. Ciò ha due scopi:

1. Finir di distruggere il residuo di sostanza organica.
2. Presentarci in modo più netto alcuni dei fenomeni accennati.

Dopo cinque o sei ore si cessa la corrente, si evapora di nuovo la soluzione a bagno-maria e si riprende con acqua, filtrando se il residuo non vi è completamente solubile, e lavando accuratamente, a caldo. La soluzione, con le acque di lavaggio, vien sottoposta al metodo ordinario di analisi, notando che, se si vuol fare un dosamento quantitativo, è bene portare a volume il liquido e conservarne una parte aliquota. Il residuo insolubile, se c'è, unito al filtro, viene essiccato completamente col grasso, insieme col quale possono essere rimasti l'anidride stannica, il pentossido d'antimonio, il cloruro d'argento, e i solfati insolubili, Si prepara intanto un miscuglio di quattro parti di nitro e una di carbonato sodico anidro, e con questo si fa dei grassi, residui e filtri una miscela granulosa, che poi vien proiettata a pezzettini in un crogiuolo di porcellaua sufficientemente grande, in cui c'è

un po' di nitro fuso. Le piccole masse bruciano con fenomeni luminosi e fondono con effervescenza. Quando tutta la massa è stata con questo procedimento bruciata e fusa, si mantiene in tale stato per un certo tempo, dopo di che si lascia raffreddare. Quindi si pone il crogiuolo, non completamente freddo però, in una capsula di porcellana, in cui sia dell'acqua fredda. Il crogiuolo si rompe (la rottura, anche operando in altro modo è quasi sempre inevitabile) e la massa lentamente si discioglie. Si filtra e si tratta con acqua fino ad asportare tutta la parte solubile. Sul filtrato si fa passare allora una corrente di anidride carbonica (o si aggiunge del bicarbonato sodico) per precipitare lo stagno, lo zinco e l'alluminio che si fossero potuti sciogliere nell'idrato sodico formatosi; si rifiltra, e il precipitato si unisce all'altro residuo. Sul filtrato, se il lavaggio dei grassi fu compiuto con cura, non ci saranno nemmeno traccie d'arsenico, nè di cromo, i soli elementi tossici, che in queste condizioni potrebbero trovarvisi, l'antimonio essendo sotto forma di piroantimoniato di sodio insolubile, e gli altri tossici tutti o sotto forma metallica, o di carbonati, o di ossidi.

Sul residuo insolubile in acqua si procede alla ricerca analitica col metodo ordinario.

Chimica. — *Combinazione dei composti organo-magnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche.* Nota di Bernardo Oddo (1), presentata dal Socio E. Paternò.

Lo studio delle basi sulle combinazioni organo-magnesiache miste è stato limitato all'ammoniaca e ad alcune amine primarie e secondarie: esse eliminano un atomo d'idrogeno per rigenerare il carburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato, sostituendo al suo posto il radicale — MgJ monovalente (2):

$$Mg\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix} + N\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} = C_2H_6 + N\begin{matrix}H\\H\\MgJ\end{matrix}$$

$$Mg\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix} + N\begin{matrix}H\\H\\C_6H_5\end{matrix} = C_2H_6 + N\begin{matrix}H\\MgJ\\C_6H_5\end{matrix}$$

Con la monometilanilina si ha ancora formazione di etano; la dimetilanilina invece non reagisce, analogamente al comportamento coi zincoalchili studiato da Gal (3).

(1) Estratto dalla parte sperimentale della tesi di laurea in Chimica generale. Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

(2) Bull. Soc. chim. de Paris, s. 3ª, 29, 314-315.

(3) Bull. Soc. chim. de Paris, t. 39, p. 582.

Io ho notato però che quest'ultima osservazione non si può estendere a tutte le basi terziarie; facendo agire difatti sui composti organo-magnesiaci le basi piridiche e chinoleiche, ho ottenuto sempre prodotti d'addizione, che si formano subito e con rendimento teorico, sotto forma di precipitati bianchi polverulenti.

Ho osservato inoltre che in tali prodotti d'addizione resta inalterato il tipo fondamentale del composto organo-magnesiaco impiegato ed il suo comportamento caratteristico coi diversi reattivi; essi pertanto ci forniscono il mezzo, sia di liberare i composti di Grignard dai prodotti secondarî che assieme si formano e che sono rimasti pure in soluzione nell'etere, sia, ciò che è più interessante, di riconoscere in modo facile la natura delle combinazioni che i composti organo-magnesiaci contraggono in prima fase coi corpi con i quali reagiscono; poichè anch'esse, come mostrerò, si comportano in modo analogo con dette basi.

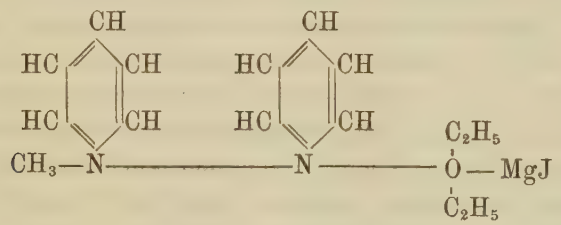
Corrispondono per lo più alla formula:

$$(Py)_2 . J — Mg — R . 0 (C_2 H_5)_2$$

(Py indica una base piridica o chinoleica qualunque)

che possiamo considerare, analogamente alle numerose combinazioni di questo tipo, come composti nei quali l'azoto funzioni da elemento pentavalente.

Così al composto della piridina con l'ioduro di magnesioetile, che passerò subito a descrivere, si può assegnare la struttura seguente:



I.

Azione della piridina sull'ioduro di magnesiometile.

In un pallone della capacità di ½ litro, chiuso con tappo a due fori, ad uno dei quali era attaccato un imbuto a rubinetto ed all'altro un refrigerante ascendente, preparai col metodo di Grignard (1), l'ioduro di magnesiometile in soluzione nell'etere anidro (una molecola).

Indi servendomi dello stesso imbuto a rubinetto, feci cadere a poco a poco due molecole di piridina pura ed anidra in soluzione nel doppio suo

(1) Ann. de Phys. et de Chim. 24, 1902.

volume d'etere assoluto: ogni goccia cadendo produsse una debole reazione e determinò la formazione di un precipitato bianco che dapprima si scioglieva facilmente nell'etere, in seguito si depositava nel fondo del pallone sotto forma di polvere finissima.

Allorchè tutto il miscuglio venne introdotto nel pallone, riscaldai per due ore a bagno maria; poscia, caldo com'era, filtrai rapidamente, lavai per bene con etere anidro il residuo sul filtro e lo lasciai asciugare a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,2485; $MgSO_4$ trovato = gr. 0,0730.
» » = » 0,2621; » » = » 0,0767,
» » = » 0,2360 diedero cc. 15,5 di azoto a 17°.

e mm. 750,8 di Hg.

	Trovato %		Calcolato per $(C_5H_5N)_2 . CH_3 . Mg . J . O(C_2H_5)_2$
Mg	5,91 ;	5,89	6,11
N	7,55	—	7,04

È un corpo che si altera all'aria, insolubile nei comuni solventi neutri, eccetto che nell'etere in cui è poco solubile.

Ho potuto inoltre osservare che, si metta in difetto o in eccesso la piridina, il composto che s'ottiene presenta sempre la costituzione data.

Difatti in una seconda preparazione, avendo impiegato una molecola di piridina per due di composto organo-magnesiaco, osservai fin da principio la formazione della solita sostanza bianca, di cui arrivò a precipitarne nel fondo del pallone; però insistendo nel riscaldamento arrivai ad ottenere una soluzione completa nell'etere. Allora filtrai, caldo com'era, in campana ad acido solforico, tappai per bene la bevutina in cui avevo raccolto il filtrato e lascia raffreddare: col raffreddamento si depose una sostanea bianca, amorfa, che raccolta e lavata per bene con etere anidro e messa poi ad asciugare nel vuoto su acido solforico e paraffina diede all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,1691: MgO trovato = gr. 0,0184.

	Trovato %	Calcolato per $(C_5H_5N)_2 . CH_3 . Mg . J . O(C_2H_5)_2$
Mg	6,50	6,35

Analoghi risultati ebbi impiegando in una terza preparazione per una molecola di ioduro di magnesiometile cinque molecole di piridina.

La formazione di questo corpo e degli altri due susseguenti, che descriverò, confermano l'esistenza della molecola d'etere di costituzione nei composti organo-magnesiaci, in modo più rigoroso di quello che non abbia potuto ottenere Grignard con l'analisi diretta dei suoi prodotti.

Azione dell'acqua sull'ioduro di magnesiometile bipiridico.

Le combinazioni organo-magnesiache di Grignard trattate con acqua si decompongono dando l'idrocarburo saturo corrispondente (1):

$$2Mg\begin{matrix}Br\\ \diagdown\\ \diagup\\ C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = 2C_2H_6 + MgBr_2 + Mg(OH)_2$$

Analogamente l'ioduro di magnesiometile bipiridico reagisce subito con l'acqua con sviluppo di metano.

Servendomi della stessa disposizione d'apparecchi indicata da Grignard, ho ottenuto un rendimento in idrocarburo quasi corrispondente alla quantità teorica.

Azione dell'aldeide benzoica sull'ioduro di magnesiometile bipiridico.

Dimostrata la costituzione di questo prodotto d'addizione, importava vedere se esso conservava le proprietà di reagire come i composti organo-magnesiaci di Grignard.

È noto infatti che le ricerche, di già numerose, intraprese con queste combinazioni organo-metalliche, hanno mostrato che esse reagiscono facilmente su corpi di funzione diversa, e risultano delle combinazioni le quali per azione dell'acqua o rigenerano il prodotto primitivo, o ciò che è interessante ed avviene più spesso, danno luogo ad idrocarburi, alcooli, aldeidi, chetoni, acidi ... ecc., a seconda della natura della sostanza con la quale hanno reagito, con metodi così semplici ed eleganti da doversene preferire già alcuni ad altri processi più noti usati finora.

Trattate con le aldeidi danno a temperatura ordinaria prodotti d'addizione che reagiscono con l'acqua, originando un alcool secondario, variabile con la natura dell'alchile del composto organo-magnesiaco impiegato (2):

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + C_2H_5-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{O}-MgJ = R-\overset{\overset{O-MgJ}{|}}{C}-H + (C_2H_5)_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

$$R-\overset{\overset{OMgJ}{|}}{C}-H \xrightarrow{(+H_2O)} R-\overset{\overset{OH}{|}}{C}-H$$
$$\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

(1) Loc. cit.

(2) Uso in questa equazione per il composto organo-magnesiaco la formula di Bayer e Villiger (Berich. deut. chem. Gesell. 35, 1902) modificata da Grignard (Bull. Soc. chim. de Paris, 29, 945).

Per raggiungere il mio scopo, studiai pertanto il comportamento rispetto all'aldeide benzoica.

Preparata una molecola di ioduro di magnesiometile bipiridico, allorchè la reazione fu completata col riscaldamento di due ore a bagno maria, calda com'era, decantai rapidamente la soluzione eterea e lavai il residuo polverulento bianco con altro etere anidro. Allora tuffai il pallone in una vaschetta contenente dell'acqua fredda e versai a piccole porzioni per mezzo di un imbuto a rubinetto una molecola d'aldeide benzoica diluita del suo volume d'etere anidro. Ogni aggiunta di questo miscuglio produceva una viva reazione e bisognava aver cura di non farne cadere una nuova porzione, prima che la reazione non si mitigasse.

Quando tutto il miscuglio venne introdotto nel pallone, lo lasciai alla temperatura dell'ambiente per 24 ore; la massa da bianca si era colorata leggermente in giallo.

Allora feci cadere il prodotto in un pallone contenente un miscuglio di acido acetico ed acqua ghiacciata, ed aggiunsi altro acido acetico fino a reazione debolmente acida e separai lo strato etereo dall'acquoso.

Quest'ultimo distillato a vapor d'acqua non diede nulla.

Lo strato etereo venne lavato con bicarbonato sodico per togliere l'acido acetico in eccesso, poi sbattuto per lungo tempo con bisolfito sodico, preparato di recente, per togliere l'aldeide rimasta inalterata, ed infine rilavato con bicarbonato alcalino, lo asciugai su cloruro di calcio fuso, scacciai la maggior parte del solvente e poi distillai a pressione ridotta.

Ottenni così:

1° Una piccola porzione, p. e. 26 — 29° a 22^{mm} di pressione che aveva l'odore di piridina.

2° Una porzione che passa fra 50-55° a 20^{mm} di pressione, costituita da stirolo: $C_6H_5 — CH = CH_2$.

3° Una porzione che passa fra 110°-115° alla stessa pressione, costituita da metilfenilcarbinolo: $C_6H_5 . CH(OH) . CH_3$.

4° Una porzione oleosa che non distilla, costituita da polimeri dell'idrocarburo non saturo.

La presenza dello stirolo si deve attribuire, come dimostrarono Klages ed Allendorff (1), alla disidratazione del metilfenilcarbinolo, fatto che Grignard ha potuto osservare su più larga scala:

(1) Berichte XXX, p. 1004.

Il comportamento del composto organo-magnesiaco bipirido, da me ottenuto, è quindi del tutto identico a quello del composto organo-magnesiaco di Grignard.

Qualitativamente poi ho potuto constatare che il composto organo-magnesiaco bipiridico reagisce ugualmente coi chetoni e verosimilmente agirà con tutte le altre funzioni studiate di già per i composti organo-magnesiaci di Grignard.

II.

Azione della piridina sul bromuro di magnesiofenile.

Ad una molecola di composto organo-magnesiaco, preparata al solito in soluzione nell'etere anidro, aggiunsi a poco a poco due molecole di piridina pura ed anidra in soluzione nel doppio suo volume d'etere. La reazione avvenne con sviluppo di calore tale da fare ricadere l'etere, dando luogo alla formazione di una sostanza bianco-sporca polverulenta, solubile in parte in etere.

Dopo riscaldamento per un'ora, caldo com'era, filtrai rapidamente, lavai per bene il residuo sul filtro con etere assoluto e lasciai asciugare a pressione ridotta su acido solforico e paraffina.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,3210; $MgSO_4$ trovato = gr. 0,0890.
" " = " 0,2436; Azoto " = " 0,01604.

	Trovato %	Calcolato per $(C_5H_5N)_2C_6H_5MgBr.O(C_2H_5)_2$
Mg	5,60	5,88
N	6,51	6,78

È un corpo anch'esso alterabile all'aria, insolubile nei comuni solventi neutri, ad eccezione dell'etere, in cui è poco solubile e reagisce con l'acqua con formazione di benzina.

III.

Azione della chinolina sull'ioduro di magnesiometile.

Operai come nei due casi precedenti; la reazione avviene con debolissimo sviluppo di calore, determinando la formazione di un precipitato bianco sporco, poco solubile fin da principio nell'etere.

Seguendo il solito processo filtrai rapidamente il prodotto ancora caldo, lavai con etere e lasciai asciugare a pressione ridotta: non tardò a pigliare una colorazione giallognola e l'aspetto di massa spugnosa, dovuto evidentemente alla pochissima stabilità del prodotto.

Per questo fatto bisogna operare molto rapidamente nel raccogliere il prodotto per fare le pesate per le analisi, altrimenti si hanno dei risultati del tutto discordanti. Per poter eseguire poi la determinazione d'azoto si rende necessario introdurre la sostanza nel tubo a combustione con lo stesso tubicino in cui si è fatta la pesata della sostanza.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,3852; Mg. SO_4 trovato = gr. 0,0940.
" " = " 0,2935; Azoto " = " 0,01562.

	Trovato %	Calcolato per $(C_9 H_7 N)_2 . CH_3 . Mg J . O(C_2 H_5)_2$
Mg	4,93	4,88
N	5,32	5,63

Rispetto ai solventi si comporta come i composti precedenti.

IV.

Azione della chinolina sul bromuro di magnesiofenile.

Il prodotto che s'origina ad ogni aggiunta di chinolina sul composto organo-metallico, sotto forma di precipitato bianco, non tarda a comparire come olio denso di colorito rosso-sangue.

Dopo avere aggiunto poco più della metà del miscuglio di chinolina ed etere, si osserva che per ulteriore aggiunta non si forma più alcun precipitato.

Lasciato in riposo a freddo dopo pochi minuti l'olio formatosi si rapprende in una massa aderente al fondo del pallone, che lascia scorgere alla sua superficie della sostanza cristallizzata a ciuffo. Si riscalda allora per farla distaccare ed indi si filtra, terminando col solito lavaggio all'etere e disseccamento a pressione rarefatta.

All'analisi dà i seguenti risultati:

Sostanza impiegata = gr. 0,2267: $Mg SO_4$ = gr. 0,0672.
" " = " 0,2267; Azoto = " 0,01493.

	Trovato %	Calcolato per $(C_9 H_7 N)_2 - C_6 H_5 . Mg Br$.
Mg	5,95	5,54
N	6,58	6,38

Dei quattro composti con le basi terziarie, che ho preparato, quest'ultimo dunque è il solo che non contenga la molecola d'etere di costituzione iniziale del composto organomagnesiaco.

Chimica fisica. — *Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee* (1). Nota di M. Padoa e D. Galeati, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nella Zeitschrift für physikalische Chemie (vol. XLVIII, pag. 467) venne or ora pubblicato un lavoro di F. Dreyer eseguito per iniziativa di Tammann, sulla velocità di cristallizzazione di miscele binarie. Prima di conoscere questa Nota noi avevamo ultimato una serie di ricerche sull'argomento; perciò ne riassumiamo subito i risultati, riserbandoci di esporli più estesamente nella Gazzetta Chimica.

In una Nota precedente (2) uno di noi ebbe ad esprimere dei dubbî sulla validità della proposizione di Pickardt (3), secondo il quale quantità equimolecolari di corpi sciolti in una data sostanza produrrebbero uguali diminuzioni della velocità di cristallizzazione (K. G.). Questi dubbî provenivano dai risultati ottenuti sperimentando coll'impiego di sostanze normali di confronto con altre che possono dare con la primitiva delle soluzioni solide. Si noti che qualsiasi risultato contradittorio aveva sempre un valore, tenuto conto che il Pickardt aveva ritenuto di poter stabilire quel principio sperimentando su due soli solventi: cosa che sembra insufficiente quando si consideri che questa pretesa legge degli abbassamenti molecolari della K. G. dovrebbe essere unicamente basata sull'esperienza, la teoria non permettendo finora di stabilire nessuna relazione con le leggi generali riguardanti le soluzioni diluite.

Per poter venire a qualche conclusione attendibile su questo argomento abbiamo dunque effettuato parecchie esperienze sempre operando nella preparazione delle soluzioni, come già fece il Pickardt, cioè calcolando le concentrazioni in molecole.

Gli *abbassamenti* della velocità di cristallizzazione sono le differenze fra la velocità massima della sostanza pura e le velocità massime delle varie miscele. Ora l'A. citato calcola gli abbassamenti partendo da una K. G. massima della sostanza assolutamente pura, un po' superiore a quella osservata, calcolandola in base a esperienze preliminari d'inquinamento. Il procedimento da lui seguìto è questo: ammettendo verificate preventivamente le leggi che gli abbassamenti di K. G. sono uguali per soluzioni equimolecolari, e sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni, chiamando con

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, 1904, I, 320.

(3) Zeitschr. für physik. Ch., XLII, 17.

G_o la velocità massima osservata, con G_R la velocità massima incognita della sostanza assolutameate pura e con K la costante di abbassamento molecolare della K. G., si ha:

(1) $$G_R - G_o = K\sqrt{x}$$

dove x è il numero di molecole d'impurità che ancora contiene la sostanza avente la massima velocità osservata. In questa espressione, essendosi determinato K con esperienze preliminari e fissando per G_R dei valori un po' maggiori di G_o, si ricavano i corrispondenti valori di x. Se ora si fanno esperienze aggiungendo quantità note (c_n) d'impurità si avrà;

$$G_R - G_n = K\sqrt{c_n + x}$$

dove G_n è la velocità osservata della miscela. Ponendo in questa espressione in luogo di G_R ed x quei valori che si corrispondono due a due per la (1), si può ricavare K; a seconda della concentrazione c_n si ottengono dei valori di K che coincidono più o meno bene. Ora quel valore di G_R che faceva concordare meglio i valori osservati per K a diverse concentrazioni, venne assunto dal Pickardt come velocità massima del solvente assolutamente puro.

Sopra un tale procedimento osserviamo: 1° che per trovare il valore di G_R occorre ammettere fin da principio vera la legge che appunto si vuol dimostrare; tutt'al più questo metodo di correzione sarebbe logico se si impiegassero dei dati sperimentali ottenuti con alcune sostanze per correggere i dati relativi ad altre sostanze, ciò che non sembra abbia fatto il Pickardt; 2° che tutta questa complicazione di calcoli non è giustificata dai risultati sperimentali, nei quali si hanno delle deviazioni dalla supposta legge ben più importanti delle differenze portate da queste correzioni.

Per queste ragioni abbiamo calcolato nelle nostre esperienze gli abbassamenti della K. G. in base alle velocità massime osservate; del resto ciò non porta differenza sulle conclusioni alle quali si è condotti. Come sostanze sciolte abbiamo naturalmente impiegato corpi aventi pesi molecolari assai diversi tra loro; come solventi adoperammo le seguenti sostanze:

1. *α-naftilammina.* — K. G. massima 65,4; sostanze sciolte e loro pesi molecolari: alcool amilico (88), anilina (93), dibenzile (182), benzofenone (182), trifenilmetano (244), tribromofenolo (331), lepidene (372), isobidesile (390). Per soluzioni contenenti quattro mol. di ogni singola sostanza su 100 di naftilammina si hanno rispettivamente le seguenti diminuzioni di K. G.: 26,9, 34,4, 35,4, 31,2, 47,7, 45,4, 57,8, 58,5. Analogamente per soluzioni monomolecolari.

2. *Difenilamina.* — K. G. massima 112,5. Sostanze sciolte: alcool amilico, bromoformio (253), fenantrene (178), dibenzile, benzofenone, trife-

nilmetano, lepidene, isobidesile. Diminuzioni di K. G. per soluzioni di quattro molecole: 14,2, 27,4, 49,5, 37,0, 37,5, 81,5, 96,8, 97,2.

Nella fig. 1 abbiamo disegnato alcune delle curve della K. G. di miscele equimolecolari; sono evidenti le enormi differenze fra le diminuzioni provocate da diverse sostanze.

3. *Benzile.* — K. G. massima 450. Sostanze sciolte: naftalina (128), fenantrene, dibenzile, benzoino (212), trifenilmetano, lepidene, isobidesile.

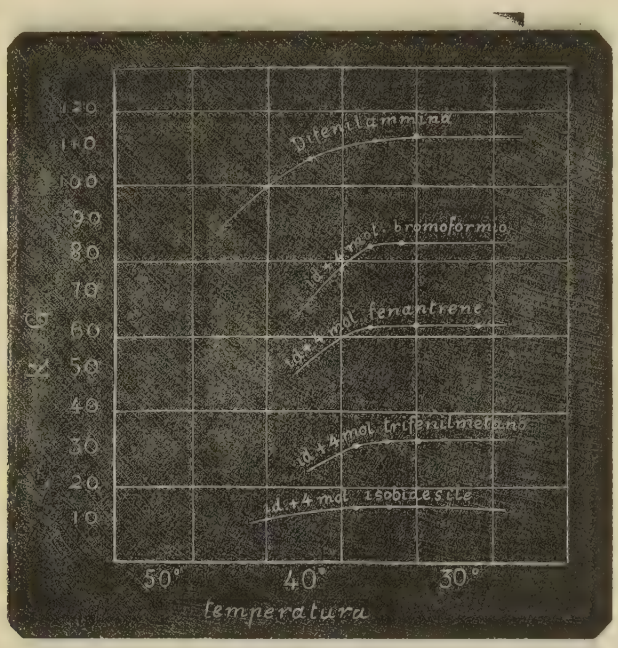


Fig. 1.

Diminuzioni di K. G. per soluzioni monomolecolari: 58, 85, 43, 72, 149, 198, 204.

4. *Benzofenone.* — I risultati delle precedenti esperienze ci persuasero a fare misure col benzofenone, che venne impiegato da Pickardt per la maggior parte delle sue esperienze. K. G. massima da noi osservata 56,4. Sostanze sciolte: alcool amilico, anilina, nitrobenzolo (123), bromoformio, idrochinone (110), naftalina, α-naftolo (144) difenilammina (169), fenantrene, dibenzile, anidride benzoica (226), trifenilmetano, lepidene, isobidesile. Diminuzioni di K. G. per soluzioni di quattro molecole: 13,0, 29,6, 16,7, 15,9, 31,9, 34,8, 35,2, 28,4, 24,9, 22,8, 27,9, 38,4, 51,1, 49,1.

Per quelle sostanze che anche Pickardt aveva impiegato, i nostri risultati concordano abbastanza bene coi suoi; ma anche col benzofenone tali risultati sono tutt'altro che favorevoli alla regola di Pickardt; ciò si vede anche assai bene dalla fig. 2.

Del resto anche lo stesso Pickardt dovette tener conto di parecchie discordanze negli abbassamenti di K. G. osservati, da lui attribuite a fenomeni di associazione o dissociazione (?) delle sostanze sciolte. Tali sostanze erano: nitrobenzaldeide, dinitrobenzolo, azobenzolo, nitrotoluolo, chînone, resorcina. Ora noi, ritenendo poco probabile che ciò avvenisse per simili sostanze che di solito si comportano normalmente, abbiamo determinato di alcune i pesi molecolari per via crioscopica sciogliendoli nello stesso benzofenone;

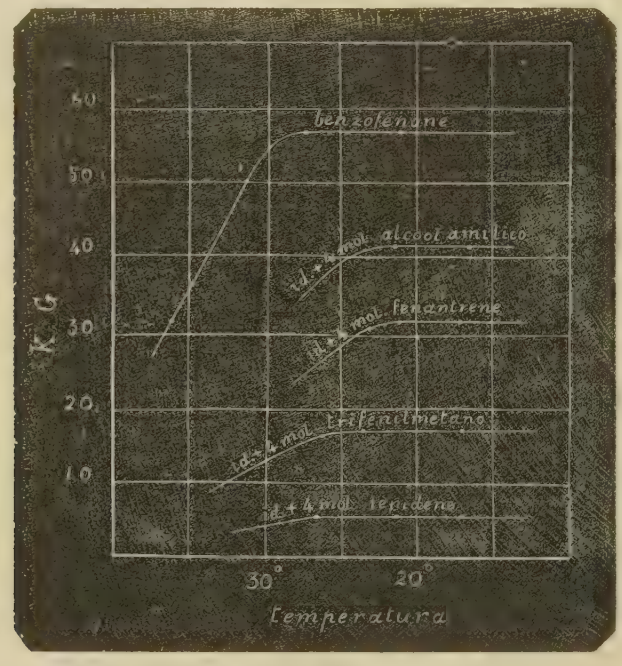


Fig. 2.

ottenemmo numeri perfettamente normali. Dunque a tutte le eccezioni da noi osservate sono da aggiungere quelle numerose, ammesse ed erroneamente spiegate dal Pickardt per le soluzioni in benzofenone e in anidride benzoica.

In base alle nostre esperienze si sarebbe portati a concludere che le diminuzioni della K. G. sono tanto più forti quanto più grande è la molecola della sostanza sciolta e cioè quanto maggiore è il peso della impurità presente. Ciò si spiegherebbe considerando che la sostanza madre che cristallizza viene in ciò ostacolata tanto più quanto maggiore è la quantità di impurità da cui deve prima separarsi, indipendentemente dalla natura di questa impurità. Senonchè dalle misure fatte adoperando come impurità dei liquidi come l'anilina, il nitrobenzolo, il bromoformio, l'alcool amilico, risultano diminuzioni di K. G. quasi sempre minori di quelle ottenute con quantità equimolecolari di altre sostanze; e ciò anche se quei liquidi hanno un peso molecolare elevato.

Questo dimostra che i fenomeni sono qui più complessi di quanto si potrebbe a tutta prima supporre: forse un fattore che esercita una notevole influenza è l'attrito interno delle miscele che cristallizzano. Già Harold H. Wilson (1) espresse l'opinione che la K. G. di una sostanza pura sia in relazione (inversamente proporzionale) con l'attrito interno del suo liquido di fusione, e tentò dimostrarlo con esperienze. Se ora questo si ammette per sostanze pure, è ovvio che l'introduzione di impurità influirà in modo assai vario sull'attrito interno della miscela liquida, e perciò sulla velocità di cristallizzazione. Così l'impiego di impurità come l'alcool amilico, il bromoformio, ecc., darebbe miscele aventi un attrito interno minore che negli altri casi, e con ciò sarebbe giustificata la maggior velocità da noi osservata. Tuttavia le esperienze fatte finora in proposito non sono abbastanza numerose nè complete per poter dare un giudizio sicuro.

Riguardo poi alle regole di Pickardt noi siamo tratti alle seguenti conclusioni:

I. Secondo Pickardt le diminuzioni di K. G. sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni; così l'abbassamento prodotto da quattro molecole dovrebbe esser doppio di quello che dà una molecola.

Ora, da una statistica fatta sulle nostre esperienze si vede che questa regola si verifica bene in tre casi, abbastanza bene in dodici casi, mediocremente in sette casi, e non si verifica affatto in dieci casi. È bene notare che tale regola potrebbe esser valida per ogni singola sostanza anche indipendentemente dalla validità del principio degli abbassamenti molecolari, poichè in luogo delle concentrazioni in molecole si possono considerare le concentrazioni in peso. Ma, come si vede, si hanno parecchie eccezioni, e quindi si deve ritenere che se anche vi è una relazione generale fra le concentrazioni e gli abbassamenti di K. G. prodotti da ogni sostanza, dovrà essere espressa da una formula più complessa di quella considerata dal Pickardt.

II. Riguardo alla regola degli abbassamenti molecolari della K. G. si deve negarle ogni validità se si considera: che quelle stesse esperienze di Pickardt, che secondo lui verrebbero a confermarla, diedero per risultato dei valori di K che oscillano pel benzofenone fra 14 e 22 e fra 5 e 9 per l'anidride benzoica; che quelle esperienze furono fatte con sostanze di K. G. relativamente piccola, nelle quali le deviazioni dalla pretesa regola non risultano così grandi in valore assoluto come con sostanze di maggior K. G.; e finalmente che una legge di tal natura non avrebbe per ora nessun fondamento teorico, e però per sostenerne la valità occorrerebbe che essa si verificasse sperimentalmente in modo assai soddisfacente, mentre come si è visto avviene precisamente il contrario.

F. Dreyer, nel lavoro citato in principio di questa Nota, in base alle esperienze fatte impiegando come solvente la formanilide, viene a conclusioni simili alle nostre sulle regole di Pickardt.

(1) Centralblatt 1900, II, 515.

Chimica organica. — *Elettrolisi di acidi organici bicarbossilici: Acido Glutarico* (1). Nota del dott. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Koerner.

Nel 1864 Kekulé ha dimostrato per la prima volta (2) la formazione di idrocarburi della serie dell'etilene, nella decomposizione elettrolitica degli acidi organici bicarbossilici saturi e come nello stesso modo egli avesse potuto ottenere idrocarburi delle serie dell'acetilene per demolizione della molecola di acidi organici bibasici recanti nella catena carbonica una doppia legatura. Era fornito così l'esempio classico di una serie di reazioni, di cui l'eminente scienziato aveva intuito la generale applicabilità. I suoi primi studî si riferiscono all'acido succinico ed agli acidi fumarico e maleico, da cui ottenne rispettivamente etilene ed acetilene:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COO \\ \\ COO \end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} COO \\ \\ COO \end{matrix}$$

Più tardi altri sperimentatori hanno continuato le ricerche sugli omologhi superiori, con esito più o meno soddisfacente. In generale si constatava che, col crescere del numero degli atomi di carbonio nella molecola, la stabilità verso l'azione della corrente elettrica va aumentando, tanto che Reboul e Bourgoin (3) credettero di poter affermare, in base ad esperimenti, che già l'acido pirotartrico (metilsuccinico) si comportasse come un acido minerale, senza dare quasi prodotti di decomposizione, e tanto meno idrocarburi. Però nel suo recente lavoro J. Petersen (4) ha potuto dimostrare che nella decomposizione elettrolitica dell'acido pirotartrico si forma una quantità non indifferente di propilene, come la teoria faceva prevedere; anch'egli però, trascurati gli intermedî di questa serie, si arrestava all'acido sebacico, non essendo riuscito a decomporlo.

Se esaminiamo i varî termini della serie ossalica a catena normale, tra gli omologhi superiori dell'acido succinico, ci si presenta subito il quesito se

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

(2) L. Ann. 131, pag. 79, 1864.

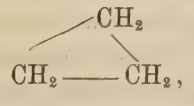
(3) C. R. 84, pag. 1231, 1877.

(4) Zft. phys. ch. 33, pag. 703, 1900.

sia possibile, o meno, ottenere da essi per azione della corrente, idrocarburi a catena chiusa (della serie aliciclica).

Il primo caso si presenta col quarto termine della serie, l'acido *glutarico*, o pirotartrico normale, o trimetilendicarbonico $COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$, il cui residuo organico, dopo la separazione dei due gruppi CO_2 al polo positivo, deve trovarsi, almeno per un istante, a catena aperta $— CH_2 . CH_2 . CH_2 —$, colle due valenze libere nella massima distanza.

Si possono subito prevedere due casi: o le due valenze si saldano tra di loro per dare un complesso a catena chiusa — nel nostro caso trimetilene o ciclopropane — :



oppure un atomo di idrogeno di quel residuo instabile cambia di posto ed una doppia legatura si fissa tra i due atomi di carbonio vicini, generando una molecola di un derivato olefinico — nel caso nostro propilene ordinario —,

$$— CH_2 . CH_2 . CH_2 — \longrightarrow CH_3 . CH = CH_2 .$$

Accettata la ipotesi del carbonio tetraedro con tutte le sue conseguenze, si può, se non prevedere con sicurezza, certamente vagliare la verosimiglianza di una tale reazione. Difatti è nota la relativa instabilità del nucleo trimetilenico e ciò si spiega appunto per la tensione in cui si devono trovare le valenze che uniscono carbonio a carbonio. Ciò posto, si vede subito come le migliori condizioni di stabilità spettino ai gruppi di 4 — 5 — 6 atomi di carbonio, e specialmente ai derivati del pentametilene, o ciclopentane. In questi casi poi sarebbe giustificata una maggiore difficoltà alla formazione della olefina, perchè si dovrebbe ammettere, o il *salto* di un atomo di idrogeno ad un atomo di carbonio che non è quello contiguo:

$$— CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 — \longrightarrow CH_2 = \overset{*}{C}H . CH_2 . \overset{*}{C}H_3 .$$

$$— CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 — \longrightarrow CH_2 = CH . CH_2 . CH_2 . CH_3 ,$$

o spostamento di atomi successivi, o, quanto meno, la migrazione contemporanea di più atomi di idrogeno in senso opposto, con formazione di una doppia legatura centrale:

$$— CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 — \longrightarrow CH_3 . CH = CH . CH_3$$

Il primo acido ch' io ho sottoposto alla elettrolisi è, naturalmente, l'acido trimetilendicarbonico, o *glutarico*, per constatarne la eventuale formazione di ciclopropane; la decomposizione tentata invano da Reboul e Bourgoin, i

quali credevano di poter ottenere così il trimetilene — $CH_2 . CH_2 . CH_2$ — (1), mi è riuscita, ma invece dell'idrocarburo ciclico, di cui, date le condizioni di sperimento, posso escludere in modo assoluto la formazione, ottenni l'idrocarburo isomero appartenente alla serie olefinica, il propilene ordinario, quello stesso che Petersen (2) ebbe, a maggior ragione, decomponendo l'acido pirotartrico ordinario.

Seguirà lo stesso tentativo sugli acidi omologhi *adipico*, *pimelico* e *suberico*, per i quali la formazione di idrocarburo ciclico si presenta con maggiore probabilità. Alla decomposizione di questi acidi io spero di poter riuscire, come per i termini precedenti, modificando opportunamente le condizioni dell'esperimento. Io penso, per esempio, che si possa arrivare per questa via alla preparazione di quel tetrametilene che finora s'è sottratto alle numerose ricerche. Nè minor interesse presenterà lo studio dei varî prodotti di reazione più complessa, che sotto l'azione dell'ossigeno anodico inevitabilmente si formano in seno al liquido elettrolitico.

Parte sperimentale.

L'acido glutarico, proveniente in parte dalla preparazione elettrolitica (3) ed in parte ottenuto dal bibromuro di trimetilene seguendo le prescrizioni di Markownikow (4) e Reboul (5), dopo essere stato ripetutamente purificato mediante successive cristallizzazioni da acqua e da etere, fino ad ottenere un prodotto bianchissimo, ch'io consideravo puro e che fondeva nettamente a 98°, venne trasformato in sale neutro potassico per azione del carbonato alcalino esente di cloro, e portato ad una concentrazione del 20 %. L'apparecchio in cui doveva avvenire l'elettrolisi, è semplice e consiste in una provettta di vetro (diam. 33 e lungh. 160 mm.) chiusa a tenuta d'aria con un tappo a cinque fori, due dei quali destinati per gli elettrodi di platino, uno per il termometro a basse temperature ed i due ultimi per l'ingresso della corrente di gas CO_2 e per l'uscita dei gas di decomposizione; il tubo adduttore del CO_2 è munito di un tubo laterale a stantuffo a chiusura di gomma, per poter aggiungere, durante l'operazione, dell'acido glutarico senza bisogno di aprir l'apparecchio e di sospendere la reazione. I due fili di platino rivestiti di vetro finiscono in due lamine di circa 8 cm^2 di superficie, le quali distano tra di loro di 15 mm. Il tubo contenente la soluzione in cui si trova immerso il termometro a toluene tra le due lamine metalliche, si fissa in

(1) C. R. 84, pag. 1396, 1877.
(2) Loc. cit.
(3) Vanzetti e Coppadoro. R. Acc. Linc., XII, 2° sem. 1903, f. 5, pag. 209.
(4) L. Ann. 182, 341, 1876.
(5) A. Ch. phys. [5], 501, 1878.

un vaso di vetro destinato a contenere la miscela frigorifera ed isolato dall'esterno con polvere di sughero. Il tubo di sviluppo per i gas finisce in un adduttore ricurvo, che può essere introdotto nell'apertura inferiore di un gasometro di vetro graduato, simile a quelli che Simpson adopera per le analisi di azoto nei composti organici.

Da prima feci alcune prove per vedere di mettermi nelle condizioni di migliore rendimento. La corrente impiegata deriva dalla corrente stradale alternata trifase, che si è resa continua mediante un trasformatore rotante: il voltaggio medio fu tenuto a 10 V, mentre la intensità oscillava tra 2 — 2 ½ A. (1). La corrente si manteneva abbastanza costante e variava solo per il variare della concentrazione e della temperatura. Più difficile a mantenere costante è invece quest'ultimo fattore, perchè, non ostante l'azione della miscela frigorifera, si è spesso costretti ad interrompere il passaggio della corrente o a diminuirne la densità per evitare una decomposizione troppo profonda del soluto e la formazione di schiuma; d'altra parte una temperatura troppo bassa impedisce il passaggio della corrente e provoca separazione di sostanza solida tra i due elettrodi. In ogni modo si può riuscire, mediante la miscela di ghiaccio e sale, a mantenere le oscillazioni tra — 5° e + 5°, intervallo ottimo per avere uno sviluppo regolare di gas. Si può tutt'al più interrompere di quando in quando la corrente,

Eliminata da principio l'aria dell'apparecchio mediante CO_2 pura, si incominciò a raccogliere il gas, che si svolge bolla a bolla e passa nel gasometro. Lo sviluppo del gas è molto regolare e la miscela gasosa si mantiene di composizione abbastanza costante. Il liquido si tiene leggermente acido facendo arrivare, durante l'operazione, piccole quantità di acido glutarico automaticamente mediante il tubo di carico che si trova nel tubo che conduce l'anidride carbonica nell'apparecchio. Aggiungendo al liquido una piccola quantità di tintura di tornasole, si può verificare ad ogni istante se la soluzione si mantiene nelle condizioni volute.

Si eseguirono delle analisi, col metodo esatto di Hempel, sulla miscela gasosa svolgentesi dalla decomposizione, non tenendo conto, naturalmente, della CO_2 se non quando si ebbe la certezza che tutta quella introdotta da principio per cacciar l'aria era stata eliminata.

Ecco il risultato della prima analisi:

I. 10 V — 2 ½ A, t = — 5° a + 5°.

Raccolti cc. 500 di gas privato di CO_2 mediante KOH.

Br assorbisce cc.	4,1	— 4,5 %	(idrocarburi non saturi).
Idrosolfito »	15,0	— 15,3 »	(ossigeno).
Soluz. ramosa »	1,4	— 1,1 »	(CO).

(1) Al prof. A. Menozzi, che ebbe la cortese condiscendenza di mettere a mia disposizione la derivazione elettrica del suo laboratorio, rinnovo qui i più sentiti ringraziamenti.

Inoltre rimangono ancora dei composti del carbonio non assorbibili dal bromo, perchè 20 cc. del gas rimanente esplosi con aria danno ancora circa 1 cc. di CO_2.

II. Questo campione fu raccolto su mercurio per poter dosare anche l'anidride carbonica:

22 % di CO_2
5,4 » » idrocarb. n. sat.
17,0 » » ossigeno;

nessuna traccia di CO; 20 cc. di gas restante diedero, dopo esplosione, un cc. ca. di CO_2.

Per la determinazione degli idrocarburi non saturi preferii farli assorbire da acqua di bromo satura, anzichè dall'acido solforico, perchè credevo che l'azione di quest'ultimo fosse più energica sul trimetilene eventualmente presente, e dovendo cercare quest'ultimo, per il quale non esiste una reazione netta che lo differenzi dal propilene ordinario, desideravo almeno di fissarlo, se possibile, separatamente. Del resto, l'assorbimento da parte dell'acqua di bromo si mostra, come ho potuto constatare a più riprese, eccellente, non ostante il Winkler la sconsigli [vero è che il W. dice solo che l'acqua di bromo non fissa tutto il gas preparato da alcool con acido solforico, come fa invece l'acido solforico; del resto il W. stesso confessa che il gas sfuggito all'azione del Br. anzichè odore di etilene, sa di idrocarburo aromatico] (1).

L'ossigeno fu assorbito con soluzione recente e spessissimo rinnovata di idrosolfito alcalino, ed il CO con soluzione cloridrica di cloruro rameoso (2).

Avendo constatato dunque la presenza di idrocarburi non saturi e non potendo con piccole quantità di gas procedere ad una identificazione, tanto più che il percento di essi si manteneva sempre piuttosto basso, sottoposi a decomposizione elettrolitica, a più riprese, una maggior quantità di glutarato potassico per accumulare materiale sufficiente all'analisi. Affinchè non vi fosse causa di perdita, data la non piccola solubilità nell'acqua di entrambi gli idrocarburi in questione, disposi l'apparecchio in guisa da fissare il gas, se possibile, direttamente prima di farlo venire in contatto coll'acqua del gasometro; perciò, appena uscito dall'apparecchio a decomposizione e privato attraverso KOH dal CO_2 che l'accompagnava, il gas veniva fatto passare in un apparecchino di Liebig contenente poco bromo; si poteva così fissare il propilene ed in parte anche il trimetilene eventualmente formatosi. Furono raccolti in tutto 8400 cc. di gas spoglio di CO_2 e di idrocarburi non saturi corrispondenti cioè a circa 11 litri di gas di decomposizione. La decomposizione

(1) Zft. f. analyt. Ch. 28, 282.

(2) Nella prima parte di queste ricerche ebbi a compagno il dott. A. Coppadoro, che mi riesce gradito ringraziare anche da questo posto.

lunga e, date le condizioni del laboratorio, malagevole, richiedette alcuni giorni, dovendosi interrompere di frequente; in media si poteva raccogliere in due ore, circa un litro di gas nel gasometro. Il bromo dell'apparecchio a bolle fu quasi completamente decolorato.

Eliminato rapidamente, con soluzione diluita di potassa, l'eccesso di bromo, lavato bene il bromuro formatosi ed essiccato su $CaCl_2$ fu sottoposto ad analisi.

Il punto di ebullizione, determinato rigorosamente, risultò perfettamente netto, come si conviene a prodotto puro; il palloncino, che conteneva il bromuro, scaldato in bagno ad olio a 145°, lasciò distillare il prodotto *fino all'ultima traccia tra 141-142°*, termometro nel vapore (bibromuro di propilene ordinario bolle a 141,6°), permettendo così di escludere subito che bromuro di trimetilene fosse presente anche in piccole tracce (questo bolle a 165° circa).

Avendo a disposizione una quantità sufficiente di bromuro, feci una determinazione quantitativa di Br.:

Trovato	Calcolato per $C_3H_6Br_2$
79,08	79,21 %

I caratteri fisici del composto e specialmente il suo punto di ebollizione nettamente definito, non avrebbero lasciato alcun dubbio sull'assenza del trimetilene nei gas di decomposizione, perchè ben che questo idrocarburo venga assorbito più lentamente, pure non isfugge totalmente all'azione dell'alogeno, come ha potuto accertare Freund [1] con una serie di sperimenti confermati poi da Gustavson e da altri [2]; tuttavia per esser certo che non rimanevano più nel gas idrocarburi C_nH_{2n}, tanto più che il propilene ottenuto si mostrava in quantità inferiore a quello che aveva indicato presente l'analisi (ca. gr. 3, mentre, calcolato sull'analisi fatta, per un contenuto di 5 %, si doveva ricavarne almeno 5 gr.) [3], il gas rimanente (ca. 8400 cc.) fu fatto passare un'altra volta *lentamente* su una quantità maggiore di Br, per tentar di fissare il trimetilene eventualmente formatosi e sfuggito ad un primo assorbimento. Il bromo però questa volta non lasciò indietro, nel lavaggio con KOH, alcuna gocciolina di olio, e solo il liquido manifestava odore etereo, proveniente certo da bromuro formato da tracce di propilene sfuggito al primo assorbimento, trovandosi l'idrocarburo in uno stato di diluizione abbastanza

[1] J. pr. Ch. [2] 26-367, 1882.

[2] J. pr. Ch. [2] 36-300; cfr. Ber. XXXI, 3067, ecc.

[3] Ciò si spiega col fatto che durante la successiva diluizione della soluzione sottoposta alla elettrolisi, si forma in minor quantità l'idrocarburo.

forte nella miscela gasosa. Una terza volta fatto passare il gas su altro bromo non si avvertì più neanche l'odore di bromuro organico. Si poteva sperare così che tutto l'idrocarburo assorbibile dal bromo, fosse eliminato dal gas in esame e si aveva diritto a credere che trimetilene non fosse presente.

Ma poichè si poteva obbiettare, esser possibile che il trimetilene nel passare per bromo in quelle condizioni, subisse una trasformazione completa in propilene ordinario, o potesse, a quella diluizione, sfuggire all'assorbimento da parte dell'alogeno, credetti opportuno di verificare per prova diretta il fatto, aggiungendo al gas stesso del trimetilene appositamente preparato, in quantità corrispondente alla quantità di propilene trovato, e di provare a farlo assorbire dal bromo. Preparato il trimetilene dal bibromuro col metodo di Gustavson (1) (riduzione mediante Zn in soluzione alcoolica) e lavatolo perfettamente dal propilene (2) mediante soluzione concentrata di $KMnO_4$, lo aggiunsi, nella quantità voluta, al gas rimasto ed in disparte, nella stessa proporzione, ad una miscela di idrogeno ed ossigeno avente press'a poco la composizione del gas elettrolitico. Queste due mescolanze gassose condotte su bromo *nelle identiche condizioni* tenute per il gas primo proveniente dalla decomposizione dell'acido, diedero un bromuro avente un punto di ebollizione che va da 142° a 167° e cioè circa un terzo passò da 142° a 150°, il resto da 150° a 167°. Inoltre solo metà dell'idrocarburo aggiunto restava nel bromo durante il primo assorbimento; il secondo passaggio forniva ancora del bromuro, in minor quantità, ma *della stessa composizione* e così un terzo ed un quarto.

E questo dimostra che una parte del trimetilene viene in quel caso trasformato dal bromo in propilene ordinario, come già aveva constatato il Gustavson (3), ma più della metà resta assorbito come trimetilene e dà il bromuro corrispondente.

Si può dunque escludere con sicurezza la presenza di trimetilene nel gas elettrolitico proveniente da decomposizione del gluturato potassico nelle condizioni indicate.

Non restava che togliere il dubbio che il propilene potesse ripetere la sua origine da acido pirotartarico ordinario, esistente come impurezza dell'acido glutarico, nonostante le ripetute cristallizzazioni fatte per allontanare

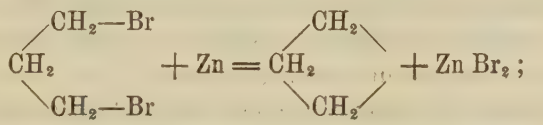
(1) Loc. cit.

(2) Ho adoperato, per la preparazione del trimetilene, del bibromuro di Kahlbaum, il quale non ha assolutamente un punto di ebullizione fisso e si può dividere in frazioni che vanno da sotto 160° fin sopra 170° e che raccolte separatamente anche in un intervallo di men che mezzo grado C., danno alla reazione con Zn, una buona quantità di gas, che il $KMnO_4$ ossida molto facilmente (propilene?). Sto presentemente studiando questi fatti, che mi sembrano in contraddizione con quanto dice il Gustavson.

(3) J. pr. Ch. 59, 302; C. R. 128, 437.

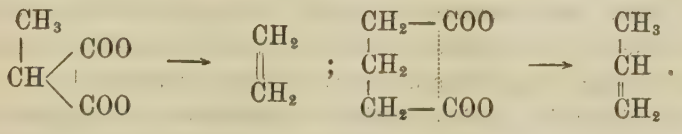
le sostanze estranee eventualmente presenti. Profittando della proprietà che ha il sale di zinco dell'acido glutarico di cristallizzare facilmente in aghetti anidri quasi insolubili in acqua a freddo, mentre il corrispondente sale dell'acido pirotartarico ordinario è facilmente solubile, ho potuto ottenere acido glutarico, che sotto questo rapporto non poteva essere sospetto e che sottoposto all'azione della corrente nelle stesse condizioni dell'altro, diede un gas che si mostrava di composizione quasi identica a quello ottenuto precedentemente e cedeva circa 5 % all'acqua di bromo (1). Qui ho creduto sufficiente la prova e ritengo dimostrato che il propilene trovato nella miscela gososa nelle condizioni esposte, proviene dalla demolizione della molecola dell'acido glutarico.

Questo non dice però che non si possa, modificando opportunamente l'azione dei vari fattori della decomposizione, ottenere risultati diversi ed anche forse isolare l'idrocarburo ciclico; nè le mie prove si arresteranno qui. Del resto non deve parere strano che il trimetilene non si formi, quando si pensi che le due valenze del residuo organico C_3H_3 devono venir liberate contemporaneamente ed in certo modo tirate vicino una all'altra, perchè possano fissarsi; difatti vediamo come la preparazione si ottenga abbastanza facilmente nella reazione con zinco, in cui si può ammettere che uno stesso atomo metallico si prenda tutti due gli atomi dell'alogeno contemporaneamente, costringendo i due atomi di carbonio estremi ad avvicinarsi; vale a dire, a mettersi in condizioni tali da potersi chiudere ad anello:



mentre nel nostro caso, anche ammettendo che i due gruppi COO escano contemporaneamente, non c' è ragione perchè il residuo debba inflettersi e porre le due valenze libere una di fronte all'altra.

D'altra parte il Petersen ha già constatato la formazione dell'etilene dall'acido isosuccinico, o metilmalonico, ed è chiaro che l'origine di questo idrocarburo si deve ad una reazione analoga a quella che dobbiamo ammettere per l'acido glutarico; ha luogo cioè il passaggio di un atomo di idrogeno da un carbonio all'altro:



(1) Quantunque la possibile esistenza di bibromuro di propilene nel bromuro di trimetilene possa far sospettare la formazione di acido pirotartrico ordinario durante la preparazione del glutarico, non mi è ancor riuscito di constatarne la presenza; ma quello che nel caso presente maggiormente interessa, è che io potei escludere in modo assoluto la presenza di acido pirotartrico nelle acque madri del glutarato di zinco.

Il rendimento è molto minore in questo caso (0,5 — 2 % dei gas della decomposizione), che non per l'acido succinico (fino a 24 %) e lo stesso avviene per l'acido glutarico (ca. 5 %) in rapporto al pirotartrico ord. (da 6 a 14 %). Ed è ben naturale che questa reazione non sia troppo favorita dalle condizioni della elettrolisi, perchè il maggior tempo che essa verisimilmente richiede, lascia campo all'ossigeno anodico di spiegare la sua azione ossidante sul residuo organico, prima che questo sia passato allo stato di equilibrio completo, favorendo così le reazioni secondarie.

Per quanto riguarda queste ultime ed i loro prodotti, in massima parte prodotti da ossidazione, è mia intenzione studiarli in modo, per quanto è possibile, esauriente, appena ne avrò accumulato sufficienti quantità.

Fisiologia. — *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell'ingluvie.* Nota del dott. Gilberto Rossi, presentata dal Socio G. Fano (1).

Da vario tempo ho fatto oggetto di studio i fenomeni meccanici della digestione negli uccelli; le ricerche che pubblico qui riguardano l'ingluvie; in altre Note mi occuperò dello stomaco ghiandolare e di quello muscolare. Come materiale di studio scelsi i granivori (pollo), perchè in essi è al massimo accentuata la differenziazione tra la parte ghiandolare e quella muscolare dello stomaco e perchè quest'ultimo organo, oltre che alla soluzione di interessanti problemi di fisiologia speciale, si presta anche ad indagini riguardanti molte questioni di indole generale.

Cenni anatomici. — L'ingluvie è una ampia dilatazione dell'esofago, che da qualche cm. sotto la faringe si stende fino alla forchetta dello sterno; Questo organo è situato asimmetricamente; mentre si spinge assai verso la parte destra del collo, sorpassa solo di poco la linea mediana verso sinistra, cosicchè, anche quando è molto ripieno, non comprime le vie respiratorie; esso, restringendosi gradualmente al suo estremo superiore, si continua coll'esofago, dal quale è diviso alla sua estremità inferiore da un restringimento anulare, che corrisponde precisamente alla forchetta dello sterno; innanzi a questa apertura l'ingluvie si estende in un ampio cul di sacco, il quale, se pieno, può sorpassare lo sterno. La struttura delle pareti dell'ingluvie non differisce da quella dell'esofago; lo strato muscolare risulta di due piani: uno di fasci longitudinali, l'altro di fasci trasversali.

Metodi di studio. — Per istudiare le contrazioni dell'ingluvie mi sono servito di un apparecchio simile a quello adoperato da V. Ducceschi (2) in questo

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

(2) V. Ducceschi, *Sulle funzioni motrici dello stomaco*, Archivio per le scienze mediche, vol. XXI, pagg. 121-189, 1897.

laboratorio, nelle sue ricerche sulle funzioni motrici dello stomaco. Esso è così composto: un palloncino di gomma, del diametro di circa 3 cm., a pareti piuttosto sottili, per mezzo di una sonda e di un tubo di gomma è in comunicazione con un cannello di vetro che attraverso un tappo arriva sino al fondo di una boccia quasi completamente piena d'acqua. La camera d'aria che resta nella parte più alta della boccia comunica con un tamburo del Marey; il palloncino, la sonda, il tubo di vetro sono completamente pieni d'acqua, la quale, quando il palloncino è compresso, viene respinta nella boccia, causando una diminuzione d'ampiezza nella camera d'aria e un innalzamento della leva del tamburo. Introdotta la sonda fino al punto che si vuol esplorare, ottengo nel palloncino la pressione che desidero alzando più o meno la boccia, la quale, siccome funziona da apparecchio di Mariotte, mantiene da allora in poi costante la pressione, che generalmente è soltanto di pochi centimetri d'acqua.

Le ricerche furono fatte su un grosso gallo e su cinque galline, tutti animali molto docili e che da molto tempo servivano ai miei esperimenti.

Per quanto fissati in appositi e adatti apparecchi di contenzione, gli animali con i continui movimenti disturbavano l'esperienza e rendevano impossibile la registrazione continuata dei fenomeni che volevo studiare; potei ovviare, però, a questa difficoltà senza ricorrere all'azione dei narcotici, facendo oscillare davanti al pollo in esperimento la fiammella di una lampadina a gas, sospesa, che, quasi ipnotizzandolo, bastava a tenerlo immobile per lunghissimo tempo. Naturalmente nel fare queste indagini ho sempre preso tutte le precauzioni per evitare il raffreddamento che negli uccelli si produce tanto facilmente durante l'immobilità prolungata, involgendo l'animale in coperte e tenendolo in ambiente ben riscaldato.

Un'altra serie d'indagini fu volta a determinare i cambiamenti di posizione che subiscono i corpi ingeriti e la disposizione che essi assumono nell'ingluvie: impiegai a tale scopo il metodo che Grützner [1] adoperò per lo stomaco dei mammiferi, e che consiste nel far inghiottire successivamente poltiglie di vario colore, nel congelare l'animale e nello studiare la stratificazione degli alimenti, con una serie di sezioni.

Infine volsi le mie ricerche a studiare gli effetti dei varî stimoli portati nella muccosa dell'ingluvie.

Stimoli meccanici. — Sono prodotti aumentando o diminuendo rapidamente la pressione nel palloncino, oppure imprimendo movimenti più o meno forti a un'asticella che passa attraverso alla sonda, che in queste indagini adopero a doppia parete; gli stimoli prodotti nella prima maniera, possono essere solo di debole e di mediocre intensità, ma hanno il vantaggio di essere facilmente graduabili.

[1] Grützner P., *Ueber Bewegungen des Mageninhaltes.* Compte rendu du V° Congrès international de Physiologie, Turin, 1901. Archives Italiennes de Biologie, tom. XXXVI, pag. 29, 1901.

Stimoli termici. — Per produrre tali stimoli introduco nell'ingluvie dell'acqua a diverse temperature, facendola passare per una delle due cavità che attraversano la sonda doppia.

Stimoli chimici. — La tecnica non differisce da quella adoperata per gli stimoli termici: invece di acqua introduco le soluzioni delle sostanze che voglio esaminare come stimolanti.

Stimoli elettrici. — La corrente passa attraverso a due conduttori bene isolati, accolti entro la sonda, che terminano vicino al palloncino di gomma a una distanza tra loro di circa 1 cm. Come sorgente elettrica adopero il sistema di accumulatori del nostro laboratorio, ciascuno dei quali ha una tensione di 2 Volts; per gli stimoli faradici intercalo al circuito un induttorio a slitta del Du Bois-Reymond; un segnale Deprez indica nel tracciato la durata dello stimolo. Nel corso dell'esposizione chiamerò deboli gli stimoli ottenuti con un accumulatore e la slitta semiabbassata, mediocri quelli con un accumulatore e la slitta chiusa, forti quelli con due accumulatori.

RISULTATI.

Funzioni motrici dell'ingluvie.

I movimenti dell'ingluvie furono già segnalati da Brown-Sequard (1) e furono registrati dal Doyon (2) il quale però dice soltanto che « les mouvementes sont faibles et lents. Chez un animal à jeun, le jabot est généralement au repos ». Fin dalle mie prime ricerche mi potei subito convincere che le contrazioni hanno caratteri differenti nelle varie porzioni dell'ingluvie e che a seconda di questi caratteri si possono distinguere nell'organo tre segmenti: uno superiore che corrisponde al terzo più alto; uno medio che comprende il terzo medio e il cul di sacco; uno inferiore che comprende il terzo più basso e l'apertura di egresso.

Segmento superiore. — Appena introdotto il palloncino, le pareti dell'ingluvie presentano una serie di contrazioni ritmiche, che, continua da principio, viene in seguito interrotta da pause sempre più lunghe, le quali sono intercalate a piccoli gruppi di 3-6 atti contrattorî. Se l'organo è ripieno di cibo, le singole contrazioni sono ampie, ben distinte tra loro, della durata di 8″-10″; ciascuna di esse risulta di un periodo contrattorio piuttosto lento, spesso accompagnato da piccole contrazioni secondarie, seguito da un periodo espansorio più rapido ed è divisa dalla contrazione che segue immediatamente da una

(1) Brown-Sequard. Soc. de Biol. 1850, pag. 83 (citato da Doyon).

(2) M. Doyon, *Contribution à l'étude des phénomènes mécaniques de la digestion gastrique chez les oiseaux.* Arch. de Physiologie normale et pathologique, 1894, XXVI, pag. 875.

pausa di 5′-10″ (fig. 1). Dopo qualche tempo da che è introdotto il palloncino, il tracciato è rappresentato da piccoli gruppi di 3-5 contrazioni intercalate con pause di qualche minuto.

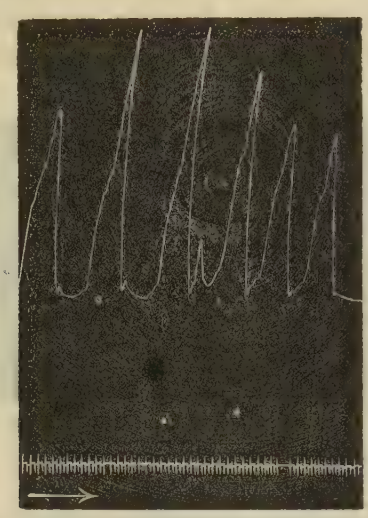


Fig. 1. — Contrazioni del segmento superiore dell'ingluvie piena di cibo. (Il tracciato inferiore segna il secondo).

Se l'ingluvie è vuota, le singole contrazioni sono meno nette, meno ampie, fuse tra loro e accompagnate da contrazioni secondarie e terziarie, e cessano completamente qualche minuto dopo che è stato introdotto il palloncino.

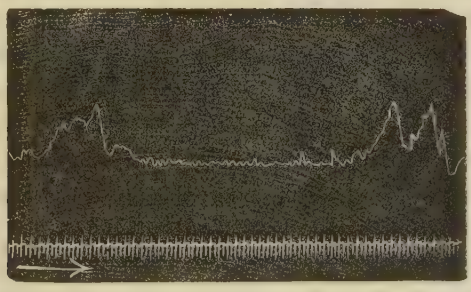


Fig. 2. — Contrazioni della parte anteriore del segmento medio dell'ingluvie piena di cibo. (Le piccole oscillazioni sono dovute ai movimenti respiratorî).

Segmento medio. — Esso, a differenza degli altri due, spesso rimane in stato di assoluto riposo, anche quando l'ingluvie è piena di cibo. Le sue contrazioni sono irregolari per ritmo ed ampiezza ed intercalate con lunghe pause; generalmente su una lenta onda primaria di contrazione se ne elevano altre secondarie e terziarie (fig. 2). La parete posteriore del segmento medio per i caratteri delle sue contrazioni somiglia al segmento superiore.

Segmento inferiore. — L'introduzione del palloncino provoca una serie di movimenti contrattorî ritmici, uguali tra loro, regolarissimi, che impiegano per compiersi circa 6″, e che non sono separati tra loro da una vera pausa, come si può vedere benissimo nel tracciato rappresentato nella figura 3. Qualche tempo dopo l'introduzione del palloncino questa serie è interrotta

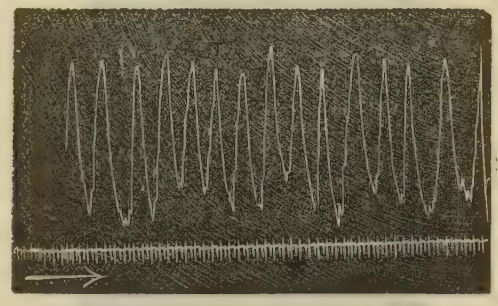


Fig. 3. — Contrazioni del segmento inferiore dell'ingluvie.

da pause brevi (1 o 2 minuti) se l'ingluvie è distesa dal contenuto; assai più lunghe (5-6 minuti) se essa è vuota; un riposo assoluto non si riscontra mai in questa regione.

Irritabilità dell'ingluvie.

Stimoli meccanici. — Stimoli meccanici leggeri, quali possono essere quelli causati da deboli variazioni di pressione nel palloncino o da piccoli movimenti impressi all'asta che attraversa la sonda, provocano in tutti e tre i segmenti dell'ingluvie una lunga serie di contrazioni ampie e regolari: il segmento inferiore è il più irritabile, meno lo è quello superiore, ancora meno quello medio: tutti e tre i segmenti sono più irritabili quando l'ingluvie è distesa dal cibo, che quando le sue pareti sono rilasciate.

Stimoli molto intensi non solo non provocano contrazioni, ma arrestano istantaneamente quelle che già esistessero.

A proposito di stimoli meccanici, va notato che ogni movimento del collo dell'animale fa insorgere un certo numero di contrazioni in tutte le porzioni dell'ingluvie, quando questa è carica di materiali ingeriti: se si pensa ai movimenti che gli uccelli fanno continuamente col collo, appare chiaramente quale importanza questo fatto debba avere nel facilitare il passaggio del cibo nello stomaco. Questa importanza è del resto confermata da un dato sperimentale: una stessa quantità di grano, che nel pollo libero resta nell'ingluvie un quarto d'ora, vi resta invece più di mezz'ora, se l'animale è immobilizzato. Non occorre che io dica che prima delle due esperienze l'animale era tenuto digiuno uno stesso numero di ore.

Stimoli termici. — Qualche centimetro cubo di acqua, se alla temperatura di 35° a 45°, non produce effetti sensibili; se verso i 50° o sotto i 15°, ha effetti inibitorî; se infine la temperatura dell'acqua supera i 50°, gli effetti sono differenti nelle varie porzioni dell'ingluvie: nel segmento inferiore si ha fortissimo innalzamento del tono ed arresto delle contrazioni; nel segmento medio pure fortissimo aumento della tonicità accompagnato dalla insorgenza di ampie e irregolari contrazioni antiperistaltiche: nel segmento superiore insorgenza di contrazioni identiche non accompagnate da aumento del tono. Cinquanta secondi o un minuto dopo l'introduzione dell'acqua calda, l'animale vomita.

Fig. 4. — Arresto delle contrazioni del segmento superiore dell'ingluvie prodotto da due forti punture alla zampa.

Stimoli chimici. — L'introduzione di qualche cc. di soluzione al 2 o 3 % di acido cloridrico o di idrato potassico produce fenomeni motorî del tutto simili a quelli dell'acqua calda, e vomito.

Stimoli elettrici. — Stimoli faradici deboli (1 accumulatore e la slitta semichiusa) hanno azione eccitomotrice nelle tre regioni dell'ingluvie e specialmente in quella inferiore; stimoli più intensi hanno invece azione inibitrice. Le correnti continue, se abbastanza intense (3 accumulatori), provocano una unica contrazione al momento d'apertura o di chiusura.

Stimoli portati alla superficie del corpo dell'animale. — Forti stimoli di qualunque natura, portati in qualunque parte del corpo, arrestano per qualche tempo le contrazioni dell'ingluvie (fig. 4).

Maniera di disporsi dei materiali alimentari nell'ingluvie.

I materiali alimentari, man mano che arrivano nell'ingluvie, respingono nel cul di sacco quelli arrivati innanzi e si infossano lungo la parete poste-

riore, e siccome in questa parete le contrazioni sono assai più energiche che nel cul di sacco, avviene spesso che le sostanze ingerite dopo, giungono allo stomaco più presto di quelle ingerite prima.

Le funzioni motrici dell'ingluvie dopo il taglio dei nervi vaghi.

Le conseguenze del taglio dei nervi vaghi nell'apparato digerente degli uccelli furono già studiate, ed io di esse non mi occuperò; ma che io sappia non furono fatte registrazioni grafiche delle contrazioni nelle varie porzioni del tubo digerente in tempi successivi, dopo la sezione. Doyon (1), che si occupò di questo argomento, si limitò solo agli effetti immediati.

Le mie esperienze furono condotte tagliando i nervi vaghi al collo, il più alto possibile al disopra dell'ingluvie (in due animali contemporaneamente dai due lati, in un terzo prima a destra e tre giorni dopo a sinistra) e scrivendo i movimenti contrattorî dell'organo il primo giorno ogni sei, poi ogni otto ore.

La sezione di uno solo dei nervi vaghi provoca nei due segmenti inferiori dell'ingluvie e nella parte di esofago sottostante rallentamento e irregolarità nel ritmo delle contrazioni; ma questi fenomeni durano solo poche ore; le funzioni si ristabiliscono poi regolarmente.

Dopo la sezione dei due nervi vaghi non appariscono alterazioni sensibili nelle proprietà contrattili della porzione di esofago situata al di sopra dell'ingluvie e nel segmento superiore di questa; un arresto assoluto, che persiste sino alla morte, si produce invece nei due segmenti inferiori e nella restante porzione di esofago.

Stimolazione dei nervi vaghi.

Per quanto Doyon (2) abbia recentemente studiato gli effetti della stimolazione del vago nell'ingluvie, non ho creduto inutile di riprendere queste esperienze, tenendo maggior conto che egli non abbia fatto, dello stato di attività o di riposo in cui si trovano le pareti dell'organo nel momento in cui viene applicato lo stimolo.

Le differenze tra i miei risultati e quelli del Doyon derivano specialmente dal fatto che io ho studiato separatamente le varie porzioni dell'ingluvie. Infatti Doyon dice che la stimolazione del moncone periferico di uno o di tutti e due i vaghi produce nell'ingluvie innalzamento del tono accompagnato da leggere inflessioni secondarie, e ciò corrisponde a quanto ho tro-

(1) M. Doyon, *Recherches expérimentales sur l'innervation gastrique des oiseaux.* Arch. de Physiol. normale et pathologique, 1894, XXVI, pag. 887.

(2) Loco citato.

vato io nel segmento medio; non così corrispondono i risultati per il segmento inferiore, nel quale, secondo i miei esperimenti, tale stimolazione fa insorgere una serie di forti contrazioni che si prolunga generalmente tutto il tempo che dura la stimolazione, e neppure corrispondono per ciò che riguarda il segmento superiore, nel quale la stimolazione del vago non esplica nessuna azione o tutto al più ne esplica una debolissima. Questa azione eccitomotrice nelle due porzioni inferiori si manifesta solo se l'ingluvie è in riposo, se invece essa è in attività motoria, la stessa stimolazione ha azione inibitrice.

CONCLUSIONI.

L'ingluvie presenta differenti tipi di contrazione nelle varie regioni.

I movimenti del segmento superiore sono la continuazione di quelli peristaltici dell'esofago: quando l'ingluvie è distesa, le contrazioni sono raccolte in piccoli gruppi separati da pause più o meno lunghe; quando l'ingluvie è vuota, le pareti sono in assoluto riposo.

Il segmento medio spesso è completamente inerte anche quando l'ingluvie è ripiena e gli altri segmenti sono in attività; le contrazioni sono qui più deboli, ma con caratteri simili a quelli della regione soprastante.

Nel segmento inferiore non ho potuto mai mettere in evidenza un periodo di riposo che durasse qualche tempo; le contrazioni si differenziano per i loro caratteri da quelli delle altre porzioni, sono più frequenti, più brevi, si seguono immediatamente l'uno all'altro senza esser divisi da una vera pausa; i gruppi contrattorî sono assai più lunghi.

La eccitabilità dell'ingluvie è in ordine crescente così disposta: segmento medio, segmento superiore, segmento inferiore: gli effetti degli stimoli oltre che dalla loro intensità (deboli eccitomotori, forti inibitorî) dipendono anche dallo stato di attività o di riposo in cui l'organo si trova al momento della stimolazione; quegli stessi stimoli che durante il riposo sono eccitomotori, sono inibitori durante l'attività. Interessante è il fatto dell'arresto che gli stimoli dolorosi, portati in qualunque parte del corpo, producono sull'ingluvie. A proposito degli stimoli torna qui acconcio far osservare la grande importanza che rispetto all'ingluvie hanno i movimenti del collo nell'eccitarne le contrazioni e nel facilitarne lo svuotamento.

Nel loro insieme le funzioni motrici dell'ingluvie hanno molti punti di contatto con quelli dello stomaco di alcuni mammiferi (cane), punti di contatto che non sembrano fortuiti, quando si pensa alla somiglianza di forma (grande e piccola curvatura, cul di sacco, anello muscolare che circonda l'orifizio di egresso) e, sino a un certo punto, alla somiglianza di funzione meccanica tra i due organi.

L'ingluvie, come lo stomaco di altri animali, può votarsi col vomito, l'apertura inferiore si restringe, le pareti del cavo si contraggono, e il contenuto è spinto all'esterno da ampie contrazioni antiperistaltiche.

La stimolazione del nervo vago ha azione manifesta solo nelle due regioni più basse dell'ingluvie: essa è eccitomotrice od inibitrice a seconda delle condizioni funzionali in cui si trova l'ingluvie.

Dopo la sezione dei due nervi vaghi, fatta al disopra di tutte le ramificazioni che terminano all'ingluvie, si conservano nella regione più alta di quest'organo quei movimenti che per contro vengono a mancare nelle due porzioni inferiori.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Soci nazionali:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Bertini Eugenio.
Nella Categoria IV, per l'*Agronomia*: Menozzi Angelo.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Arzelà Cesare; per l'*Astronomia*: Rajna Michele; per la *Geografia matematica e fisica*: Leonardi Cattolica Pasquale.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Cantone Michele.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: Di Stefano Giovanni.

Nella Categoria IV, per l'*Agronomia*: Saccardo Pier Andrea.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Appel Paolo e Gordan Paolo; per l'*Astronomia*: Loewy Maurizio; per la *Geografia matematica e fisica*: von Zachariae Giorgio.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Hittorf Giovanni.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: Gilbert Carlo.

CORRISPONDENZA

Pervenne all'Accademia un piego suggellato, inviato dalla signorina Velia Ghilardi per esser deposto e conservato negli Archivi accademici.

V. C.